

# **Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen**

**Recycling of halogen-free flame retardant plastics**



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT**

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

**Dissertation**

von **Christoph Schultheis. M. Sc.**

Erstgutachter: Professor Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Professor Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2021

---

Tag der Einreichung: 23. März 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2021

Schultheis, Christoph: Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-186265

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2021

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licences>

---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Professor Dr. Rudolf Pfaendner in der Gruppe Additivierung des Bereichs Kunststoffe am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit in der Zeit von Januar 2016 bis Dezember 2018 angefertigt.

---

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt worden:

### **Gebrauchsmuster**

„Haltevorrichtung für flache Objekte“ Aktenzeichen 20 2018 102 023.4

### **AiF-Bericht**

„Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen“

Gefördertes Vorhaben 18246 N (IGF-Projekt)

### **Veröffentlichungen**

C. Schultheis, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner, „Secondary Raw Materials of the Future“ *Kunststoffe international*, 2018

C. Schultheis, M. Großhauser, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner, „Welche Materialien stabil bleiben“, *Nachrichten aus der Chemie*, 66(11), 1067-1069, 2018

### **Vorträge**

C. Schultheis, Halogen-free Flame Retarded Plastics: A Demanding Challenge in Recyclability? FRPM, 3 - 6. Juli 2017, Manchester/ England

C. Schultheis, Abschlussvortrag, Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen, AK Flammschutz, 15. November 2018, Darmstadt



---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf verschiedenste Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn sowie Herrn Professor Dr. Rudolf Pfaendner für die exzellente Betreuung dieser Doktorarbeit. Jedes Gespräch mit Ihnen hat neue Impulse für die Forschungsarbeit gesetzt.

Diese Arbeit wurde über ein AiF-Projekt (IGF 18246 N) anteilig finanziert und von den Industriepartnern Adeka Polymer Additives Europe, BASF SE, Chemische Fabrik Budenheim KG, Clariant Produkte Deutschland GmbH und der Nabaltec AG unterstützt. Es war insgesamt eine erstklassige Kooperation. Ein besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr. Neumeister (Nabaltec AG) für die Organisation von Cone-Messungen, Wasserlagerungen und Bestimmungen von Durchgangswiderständen. Frau Dr. Wunderlich (Adeka) sei an dieser Stelle nochmal herzlich für die Organisation von HPLC-, GPC- und Cone-Messungen gedankt.

Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer LBF, insbesondere der Gruppe Additivierung, für das tolle Arbeitsklima und wertvolle Diskussionen. Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen möchte ich für das entgegengebrachte Vertrauen selbstständig und eigenverantwortlich an meiner Doktorarbeit arbeiten zu dürfen sowie die teils vorgenommene Korrektur dieser Arbeit danken.

Harald Dörr, Bernd Dillmann und Antonio Martino sei für die Arbeiten im Technikum gedankt. Es war sehr schön mit euch zusammenzuarbeiten. Dr. Johannes Fischer, Karsten Rode, Axel Nierbauer und Dr. Guru Geertz danke ich für den fachlichen Austausch und ihre Hilfsbereitschaft. Dr. Jan-Hendrik Arndt und Helena Mertyn sei für zahlreiche GPC-Messungen gedankt. Sarah Moschner, Theresa Gethmann, Ioannis Christou und Christian Freiberger möchte ich für ihr außergewöhnliches Engagement während ihrer Praktika danken.

Ein großer Dank gilt auch meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung und aufbauende Worte. Meinem Bruder Christian Schultheis danke ich herzlich für das Korrekturlesen. Deine Ratschläge und aufmunterten Worte im Studium haben mich ermutigt immer weiterzumachen.

Nicole, bei Dir möchte ich mich ganz herzlich für die ständige Unterstützung, deine Geduld, und das Vertrauen, das Du in mich gesteckt hast, bedanken.

---

*Das Leben wird vorwärts gelebt, aber rückwärts verstanden.*

*Sören Aaby Kierkegaards (1813-1855)*

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Ökonomische Betrachtung zum werkstofflichen Recycling .....	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1	Thermoplastische Kunststoffe.....	4
2.2	Recycling von polymeren Werkstoffen .....	7
2.3	Alterungsverhalten von Kunststoffen während der Verarbeitung und der Anwendung .....	10
2.3.1	Einflussfaktoren auf die Alterung von Kunststoffen .....	12
2.3.2	Qualitätsverbesserung von Rezyklaten .....	15
2.4	Verbrennungsprozess von Kunststoffen .....	16
2.5	Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln .....	17
2.6	Stand der Technik zum werkstofflichen Recycling von flammgeschützten Kunststoffen ....	19
<b>3</b>	<b>Zielsetzung des Forschungsvorhabens.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Methodische Vorgehensweise .....</b>	<b>23</b>
4.1	Betrachtete Modellsysteme.....	23
4.2	Simulation des mechanischen Recyclingprozesses .....	26
4.3	Beschleunigte thermisch-oxidative Alterung .....	27
4.4	Methoden zu Quantifizierung des Alterungsfortschrittes .....	28
4.5	Brennbarkeitsprüfungen .....	31
4.6	Vertikale Brennbarkeitsprüfung UL 94V .....	32
4.7	Horizontale Brennbarkeitsprüfung UL 94 HB.....	33
4.8	Brennbarkeitsprüfung von Folien nach DIN 4102-1 B2.....	33
4.9	Vorbehandlung der Proben.....	34
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>35</b>
5.1	Normierung der Materialkennwerte.....	35
5.2	Untersuchungen an halogenfrei flammgeschützten Polyolefinen.....	36
5.2.1	Untersuchungen von LLDPE/ATH für die Anwendung in Kabeln .....	36
5.2.1.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	37
5.2.1.2	Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen.....	45
5.2.1.3	Fazit .....	48
5.2.2	Untersuchung von Polypropylen/ NOR-HALS für die Anwendung in Folien.....	50
5.2.2.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	51
5.2.2.2	Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen.....	54
5.2.2.3	Fazit .....	59
5.2.3	Untersuchungen von Polypropylen/ Piperazin-Pyrophosphat für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik .....	60
5.2.3.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	60
5.2.3.2	Fazit .....	70
5.2.4	Untersuchung von Polypropylen/ Ammoniumpolyphosphat (APP) für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik .....	72
5.2.4.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	73
5.2.4.2	Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen.....	77

5.2.4.3	Fazit .....	82
5.3	Untersuchung von einem PC/ABS-Blend/ FP 900 für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik.....	83
5.3.1.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	83
5.3.1.2	Verbesserung des Brandverhaltens .....	88
5.3.1.3	Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen.....	89
5.3.1.4	Fazit .....	93
5.4	Untersuchungen an halogenfrei flammgeschützten Polyamiden.....	95
5.4.1	Untersuchungen von glasfaserverstärktem PA6 und PA66 für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik .....	95
5.4.1.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	95
5.4.1.2	Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen.....	104
5.4.1.3	Fazit .....	108
5.4.2	Untersuchungen von Polyamid 6/ Melamincyanurat für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik .....	108
5.4.2.1	Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung.....	109
5.4.2.2	Verbesserung der Mechanik unter Erhalt der Flammwidrigkeit.....	114
5.4.2.3	Fazit .....	123
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....</b>	<b>125</b>
6.1	Kritische Betrachtung .....	128
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>130</b>
8.1	Zusammensetzung der Modellformulierungen und der Flammenschutzmitteln.....	130
8.2	Verwendete Produkte und Chemikalien .....	131
8.3	Verarbeitung der Polymere und Additive .....	134
8.3.1	Mehrfachextrusion im Technikums-Maßstab .....	134
8.3.1.1	Schneckenkonfiguration für die Mehrfachextrusion .....	135
8.3.2	Versuche am Mini-Extruder.....	139
8.3.3	Prüfkörper-, Platten- und Folienherstellung.....	140
8.3.3.1	Folienherstellung.....	140
8.3.3.2	Spritzguss im Technikums-Maßstab.....	140
8.3.3.3	Spritzguss Labor-Maßstab.....	140
8.3.4	Pressen von Platten und Prüfkörpern .....	141
8.3.4.1	Pressen von Cone-Platten, UL94-Prüfkörpern und kleinen Zugprüfstäben .....	141
8.3.4.2	Pressen von PE/ATH-Platten mittels Walzfelle .....	141
8.3.5	Beschleunigte Alterungsversuche .....	142
8.4	Spektroskopische Analysemethoden .....	142
8.4.1	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie .....	142
8.4.2	Konfokale Raman-Mikroskopie.....	142
8.5	Thermische Analyseverfahren.....	143
8.5.1	Thermogravimetrische Analyse .....	143
8.5.2	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	143
8.5.3	Oxidations-Induktionszeit.....	145
8.6	Optische Methoden .....	145
8.6.1	Rasterelektronenmikroskopie REM .....	145

8.6.2	Polarisationsmikroskopie .....	145
8.7	Chromatographische Analysemethoden.....	145
8.7.1	Größenausschluss-Chromatographie .....	145
8.7.1.1	Proben auf Basis von Polypropylen .....	145
8.7.1.2	Proben auf Basis von Polyamid .....	146
8.7.1.3	Proben auf Basis von dem PC/ABS-Blend.....	147
8.7.2	Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie .....	147
8.8	Sonstige Analysemethoden.....	148
8.8.1	Feuchtemessung.....	148
8.8.2	Wasseraufnahme.....	148
8.8.3	Messungen der Vergilbung .....	148
8.8.4	Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate .....	149
8.8.5	Zugversuche.....	150
8.8.6	Glasfaserlängenverteilung und –orientierung.....	151
8.8.7	Wellenlängendispersive röntgenspektroskopische Messungen .....	153
8.8.8	Brandprüfungen .....	153
8.8.8.1	Cone Kalorimetrische Untersuchungen .....	154
8.8.8.2	Sauerstoffindex .....	154
8.8.8.3	Durchgangswiderstand .....	154
9	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>156</b>
10	<b>Anhang .....</b>	<b>163</b>
10.1	Übersicht der Absolutwerte.....	163
10.1.1	Anhang: PE/ATH-Formulierungen .....	163
10.1.2	Anhang: Polypropylen/ NOR .....	166
10.1.3	Anhang: Polypropylen/ Piperazin-Pyrophosphat .....	170
10.1.4	Anhang: Polypropylen/ Ammoniumpolyphosphat.....	172
10.1.5	Anhang: PC/ABS/FP 900 .....	175
10.1.6	Anhang: Glasfaserverstärkte Polyamide .....	177
10.1.7	Anhang: Unverstärktes PA6 Polyamide.....	181

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Allgemeine Abkürzungen

a.u.	willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
A/V	Oberfläche/Volumen
BWW	Baumwollwatte
CZ	Compound-Zusammensetzung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E+E	Elektrik/Elektronik
Extr.	Extrusion
FSM	Flammschutzmittel
GA	Granulat-Alterung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GF	Glasfaser
GFK	glasfaserverstärkten Kunststoffen
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (GPC, Laufmittel)
IR	Infrarot
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MC	Melamincyanurat
MDH	Magnesiumdihydroxid
MFE	Mehrfachextrusion

Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarden
MVR	Schmelze-Volumenfließrate (engl. Melt Volume Rate)
OIT	Oxidative Induction Time
PAPP	Piperazin-Pyrophosphat
PC/ABS	Polycarbonat /Acryl-Butadien-Styrol-Copolymerisat
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
PK	Prüfkörper-Alterung
Pk	Prüfkörper
PTFE	Polytetrafluorethylen
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RDP	Resorcinol-bis(-diphenylphosphat)
RT	Raumtemperatur
SCB	Short-Chain-Branching
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
YI	Yellowness Index
ZPK	Zugprüfkörper

---

## Physikalisch-chemische Parameter

Symbol	Einheit	Größe
$m$	[g]	Masse
$\dot{m}$	[g · h <sup>-1</sup> ]	Massenstrom
$M$	[g · mol <sup>-1</sup> ]	Molekulargewicht
$n$	[mol]	Stoffmenge
$\dot{n}$	[mol · h <sup>-1</sup> ]	Stoffmengenstrom
$T$	[°C]	Temperatur
$V$	[mL]	Volumen
$\dot{V}$	[mL · h <sup>-1</sup> ]	Volumenstrom
$t$	[min]	Zeit
$w_c$	[%]	mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmte Kristallinität
$\rho_D$	[W · cm]	Durchgangswiderstand
$\sigma_m$	[MPa]	Zugfestigkeit
$\varepsilon_B$	[%]	Bruchdehnung

## Indices:

$n$	zahlenmittleres
$w$	gewichtsmittleres



---

## 1 Einleitung

---

Um die Rohstoffversorgung unserer Gesellschaft langfristig sicherzustellen, kommt der Wiederverwertung von Altkunststoffen eine wachsende Bedeutung zu. Unter bestimmten Voraussetzungen stellt das werkstoffliche Recycling hierbei die energieeffizienteste Verwertungsmethode dar. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein sortenreiner oder gemischter Stoffstrom mit wenigen Verunreinigungen und definierter Zusammensetzung vorliegt. Den Kernprozess stellt das Umschmelzen eines thermoplastischen Materials dar, woraus ein Sekundärrohstoff für neue Rezyklat-Produkte gewonnen wird.<sup>[1]</sup> Ob sich der Aufwand eines Recyclings lohnt, hängt sowohl von ökologischen, ökonomischen und technologischen Faktoren als auch rechtlichen Rahmenbedingungen ab.<sup>[2]</sup> In Deutschland wurden im Jahr 2019 von 6,2 Millionen Tonnen der Kunststoffabfälle rund 99 % verwertet, davon 47 % stofflich (überwiegend werkstofflich) und 53 % energetisch. Der Anteil an Post-Consumer-Abfälle beträgt 5,35 Millionen Tonnen. Aus der Gesamtabfallmenge wurden rund 2,0 Millionen Tonnen Kunststoffrezyklat hergestellt, welche zu 13,7 % der Verarbeitungsmenge zur Herstellung von Kunststoffprodukte ausmacht.<sup>[3]</sup>

Nach wie vor wird der größte Teil des Abfallaufkommens bis heute energetisch verwertet. Um die Recyclingquoten insgesamt zu erhöhen, müssen neben den bereits etablierten Rezyklatströmen wie Polyethylen und Polypropylen auch diejenigen in Betracht gezogen werden, denen ein Füllstoff beziehungsweise ein funktionelles Additiv zugesetzt wurde. Halogenfrei flammgeschützte Kunststoffe, welche in Elektrogeräten, Leiterplatten, Sicherungsschaltern, Stromkabeln und Folien wiederzufinden sind, bieten hierbei gute Voraussetzungen. Sie werden in den Industrien Elektrik/Elektronik (E+E), im Bau sowie dem Transportwesen eingesetzt (siehe Abbildung 1-1) und gelten als besonders nachhaltig und umweltverträglich. Ferner sind sie toxikologisch und ökotoxikologisch als unbedenklich einzustufen.<sup>[4]</sup>

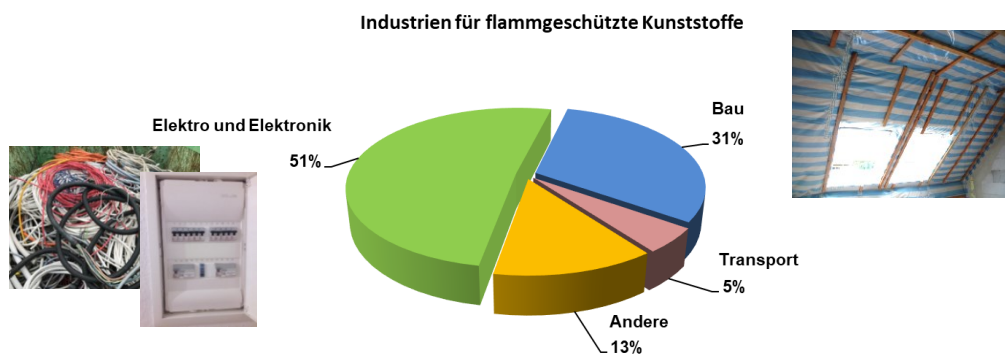


Abbildung 1-1: Verbrauch an Flammschutzmittel nach Endanwendung.<sup>[4]</sup>

---

Heutzutage werden Industrieabfälle (Post Industrial) auf Basis halogenfrei flammgeschützter Kunststoffe bereits werkstofflich recycelt. Aufgrund ihrer definierten Zusammensetzung lassen sich die Werkstoffeigenschaften im entstehenden Produkt gut abschätzen, wodurch der Einsatz von Neuware reduziert und kostbare Ressourcen geschont werden. Dagegen stellt das Recycling von Verbrauchsabfällen (Post-Consumer) ein nahezu unerforschtes Gebiet dar. Während der Verarbeitung als auch in der späteren Anwendung kommt es zu einer irreversiblen Schädigung des Kunststoffes, die zu einer Änderung des Eigenschaftsbildes führt. Bei flammgeschützten Kunststoffen muss berücksichtigt werden, dass auch das Flammenschutzmittel einem Schädigungsprozess unterliegen kann und ein ausreichender Sicherheitsstandard unter Umständen nicht mehr gegeben ist.<sup>[5]</sup> Flammgeschützte Kunststoffe werden heutzutage nach ihrem Gebrauch als eine Fraktion von herkömmlichen Kunststoffen abgetrennt und „energetisch“ verwertet. Gerade bei der Verbrennung bereiten sie Probleme, reduzierten den Energiegewinn und bilden hohe Rückstandsmengen.

Die vorliegende Dissertation stellt daher die erste grundlegende Untersuchung hinsichtlich des werkstofflichen Recyclings, die dabei auftretenden Probleme und Möglichkeiten zur Aufbesserung von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen dar. Der Fokus dieser Arbeit beschränkt sich auf eine modellhafte Betrachtung auf Basis von Neuware, welches das Ausgangsmaterial für alle Untersuchungen darstellt. Um die zu erwartende Materialschädigung beim werkstofflichen Recyclingprozess abzuschätzen, werden Mehrfachextrusionen durchgeführt. Um Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten in der Verbrauchsphase zu simulieren, werden beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen durchgeführt. Anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden (Flammschutz, Mechanik) und Analysen (GPC, REM etc.) sollen anhand der Daten und identifizierten Schädigungsmechanismen die Recyclingfähigkeit von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen bewertet werden. Dass diese Materialien durchaus von hoher wirtschaftlicher Bedeutung sind, wird im nächsten Kapitel näher beleuchtet.

## **1.1 Ökonomische Betrachtung zum werkstofflichen Recycling**

Der weltweite Markt für flammgeschützte Materialien liegt in einer Größenordnung von 26,2 Milliarden Euro.<sup>[6]</sup> Der darin enthaltene Wert für Flammenschutzmittel beläuft sich auf 5,51 Milliarden Euro (2015) bei einem Verbrauch von 2,5 Millionen Tonnen. Bei einer geschätzten Wachstumsrate von 4,9 % zwischen 2016 und 2025 wird ein Verbrauch von über 4,0 Millionen Tonnen mit einem Marktwert von rund 10,5 Milliarden Euro (2025) erwartet.<sup>[7]</sup> Alleine in Europa werden derzeit rund 500 kt (2015) halogenfreie Flammenschutzadditive

eingesetzt, die rund 70 % der gesamten Menge an Flammschutzmittel darstellen.<sup>[8]</sup> Besonders in Europa nimmt die Nachfrage von halogenfrei flammgeschützten Produkten zu, da sie aus ökologischen Gründen als unbedenklich gelten und bereits einige halogenhaltige Varianten durch europäischen Regulierungen (wie z.B. WEEE= Waste Electrical & Electronic Equipment, RoHS= Restrictions on Hazardous Substances, REACH= Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) verboten wurden. Zudem stehen halogenhaltige Flammschutzmittel im Verdacht, gesundheitsschädliche Wirkungen im Menschen zu verursachen.<sup>[9]</sup> Daher wird in der Zukunft der Bedarf an halogenfreien Flammschutzmitteln weiter steigen, wodurch gleichzeitig halogenhaltige Varianten mehr und mehr vom Markt verdrängt werden.

Die am häufigsten eingesetzten Flammschutzmittel sind phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen, anorganische Hydroxide sowie chlor- und bromhaltige (halogenhaltige) Moleküle in Kombination mit Antimontrioxid als Synergisten.<sup>[10]</sup> Durch das Recycling halogenfrei flammgeschützter Kunststoffe und dem damit einhergehenden Ausbau der zirkulären Wirtschaft könnte zumindest ein Teil der Nachfrage an Neuware bedient werden, welche in Abbildung 1-2 zusammen mit dem Verbrauch an Flammschutzmitteln in Europa dargestellt ist. Alleine in Westeuropa wurden im Jahr 2017 rund 51,2 Mio. t an Kunststoffen nachgefragt.<sup>[11]</sup>

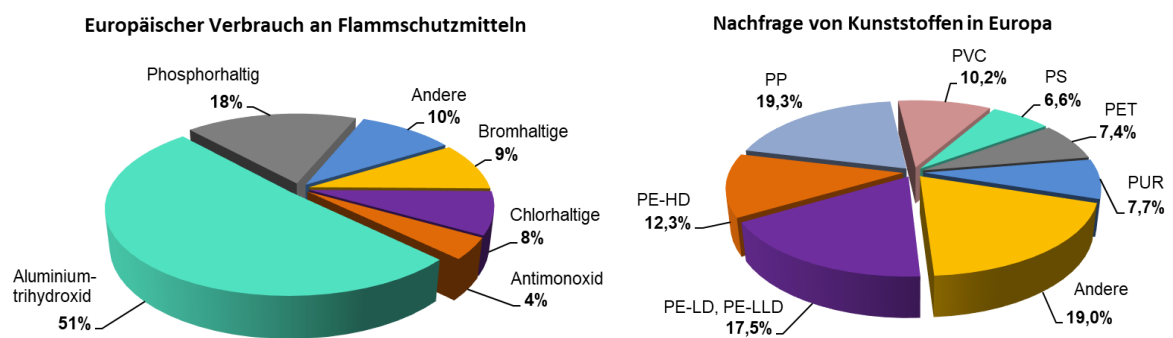


Abbildung 1-2: Markt für Flammschutzmittel (2015)<sup>[8]</sup> und Kunststoffe (2017)<sup>[11]</sup> in Europa.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Thermoplastische Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich aufgrund ihres mechanisch-thermischen Verhaltens in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste unterteilen, die sich in ihrem chemischen Aufbau und durch die Anzahl an Vernetzungspunkten unterscheiden (vgl. Abbildung 2-1). Thermoplaste sind linear aufgebaute Polymere und können amorph oder teilkristallin vorliegen. Sperrige Seitenketten an den Makromolekülen verhindern bei amorphen Polymeren ein Aneinanderlagern der Polymerketten und erscheinen transparent. Teilkristalline dagegen erscheinen aufgrund unterschiedlicher Brechungsindices amorpher und kristalliner Bereiche opak. Oberhalb der Glas temperatur  $T_g$  oder Schmelztemperatur  $T_M$  sind sie fließfähig und können durch Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden. Der Vorgang des Aufschmelzens und Abkühlens ist grundsätzlich reversibel, geht jedoch mit chemischen Degradationsprozessen einher, die im nächsten Kapitel näher erläutert werden. Elastomere und Duroplaste lassen sich dagegen in ihrer Reinform nicht aufschmelzen und zersetzen sich unter Hitzeeinwirkung. Werkstoffliches Recycling kann jedoch dahingehend realisiert werden, dass Abfälle als Füllstoffe der Neuware zugesetzt werden.<sup>[12]</sup>



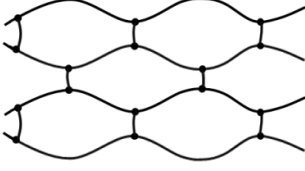
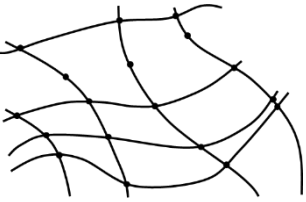
Eigenschaft	Thermoplaste	Elastomere	Duroplaste
Chemischer Aufbau	lineare Ketten mit und ohne Seitenketten	weitmaschige intermolekulare Verknüpfung	engmaschige intermolekulare Verknüpfung
Verhalten bei Erwärmen	Erweichung	leichte Erweichung	Keine Erweichung
Makromolekularer Aufbau (innere Struktur)	<p>linear</p>  <p>linear mit Seitenkette</p> 		

Abbildung 2-1: Einteilung von Kunststoffen nach ihrem mechanisch-thermischen Verhaltens.<sup>[13,14]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden technische- und Standardthermoplaste eingesetzt, die in der Kunststoffpyramide in Abbildung 2-2 aufgeführt (*schwarz*) sind. Durch die Wahl des Basispolymers, Herstellungsverfahrens und Additivzusatzes lassen sich die Einsatzgrenzen des Kunststoffes erweitern und die Produktanforderungen maßgeschneidert anpassen. Wirtschaftliche Anreize für ein werkstoffliches Recycling stellen gerade kostenintensive

Polymersorten wie Polycarbonat (PC), Polyamid (PA) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) dar.

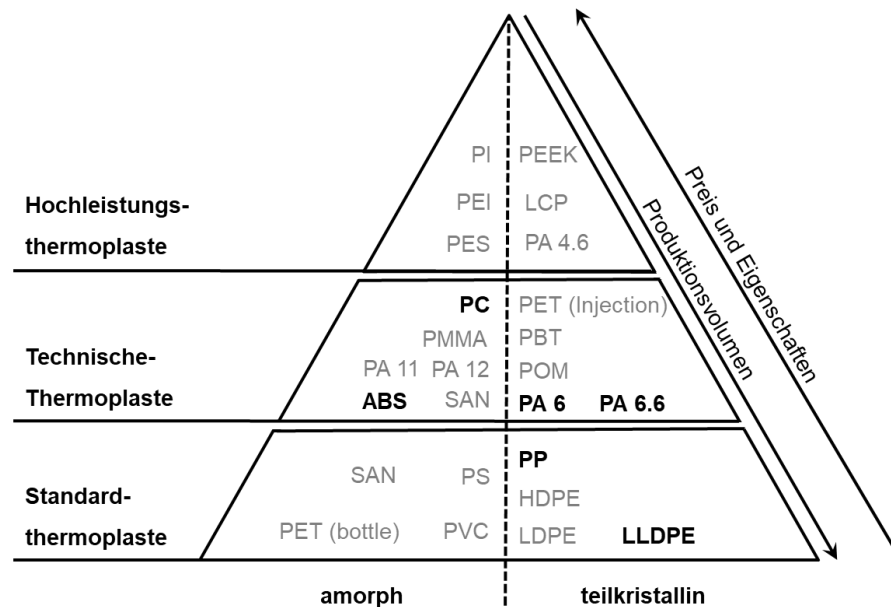


Abbildung 2-2: Kunststoffpyramide, Einteilung von Standard-, Technischen- und Hochleistung-Thermoplasten.<sup>[15,16]</sup>

Die Architektur der Makromoleküle hat eine außerordentlich hohe Bedeutung auf das Eigenschaftsprofil als auch die Alterungsbeständigkeit eines polymeren Werkstoffes, auf die in Kapitel 2.3 näher eingegangen wird. Nachfolgend werden die wichtigsten Eigenschaften und Strukturen der Basispolymere vorgestellt, welche in dieser Arbeit zu Untersuchungen der Rezyklierbarkeit von halogenfrei flammgeschützten (HFFR) Kunststoffen eingesetzt wurden.

**Polyamide (PA):** PA6 und PA66 zählen zu den wichtigsten technischen Kunststoffen und sind sowohl in ihrem chemischen Aufbau und ihren Eigenschaften ähnlich, aber nicht gleich. Durch die sich immer wiederholende Carbonamidgruppe (-NHCO-) in den Makromolekülen bilden Polyamide intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[17]</sup> Bei PA66 liegen die Carbonamidgruppen immer so gegenüber, dass jede funktionelle Gruppe eine Wasserstoffbrücke bilden kann, ohne dass es zu einer Deformation der Moleküle kommt. Bei PA6 ist dies nur bei jeder zweiten Carbonamidgruppe möglich. Hieraus resultiert für PA66 ein höherer Schmelzpunkt und eine geringe Wasseraufnahme.<sup>[14, S. 603–604]</sup> PA6 und PA66 sind teilkristallin, d. h. nur ein Teil der Makromoleküle liegt in Form von Kristalliten geordnet vor. Der amorphe Anteil, bei dem die Polymerketten im Wesentlichen ungeordnet vorliegen, bedingt die Zähigkeit, die Dehnbarkeit und die Wasseraufnahme. Dagegen werden die Streckspannung, die Temperaturstabilität, die Chemikalienbeständigkeit und Kriechbeständigkeit durch die kristallinen Bereiche begünstigt.<sup>[18, S. 6–8]</sup> Durch den Zusatz von Glasfasern erhöht sich die

Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit.<sup>[19]</sup> Kombiniert ergeben diese Eigenschaften einen Werkstoff, der über einen längeren Zeitraum bei hohen Einsatztemperaturen hohen statischen Belastungen ausgesetzt werden kann. Eine der Hauptanwendung für PA6 und PA66 ist die Elektronik und Elektrotechnik (E+E), die den Einsatz von Flammenschutzmitteln wie Melamincyanurat (**MC**) und Diethylaluminiumphosphinat (**DEPAL**) erfordern.<sup>[16]</sup>

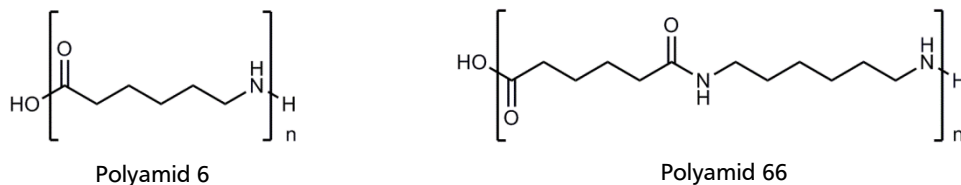


Abbildung 2-3: Wiederholungseinheit von Polyamid 6 und Polyamid 66, ohne Endgruppenmodifizierung (Endcapping).

**Polyolefine:** Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) sind teilkristalline Polymere und stellen Vertreter der Standardkunststoffe dar. Im kommerziellen Sprachgebrauch beinhaltet der Begriff **PP** sowohl das Homopolymer (PP-H) als auch Copolymere aus Polypropylen mit Ethylen und  $\alpha$ -Olefinen. Letztgenannte lassen sich wiederum in statistische Copolymere (PP-R) und schlagzähmodifizierten Blends aus PP und Olefin-basierten Elastomeren einteilen. PP-R beinhaltet üblicherweise geringe Mengen an Ethylen im Bereich von 1,5-6 %.<sup>[20]</sup> Polyethylen-Werkstoffe (**PE**) lassen sich nach ihrer Dichte und der Verzweigung ihrer Polymerketten unterscheiden. Lineares Polyethylen niedriger Dichte LLDPE (engl. Linear Low Density Polyethylene) ist der universell einsetzbare PE-Typ, der schwerpunktmäßig für Verpackungsmaterialien eingesetzt wird. LLDPE wird durch eine Copolymerisation mit  $\alpha$ -Olefinen wie 1-Buten und 1-Hexen hergestellt, wodurch Kurzkettenverzweigungen in der Polymerkette auftreten. Neben Polyvinylchlorid wird es in Kabelanwendungen eingesetzt, wobei Aluminiumtrihydroxid (**ATH**) als Flammenschutzmittel zugesetzt wird.



Abbildung 2-4: Wiederholungseinheit von Polyethylen und Polypropylen.

**PC/ABS-Blend:** Polycarbonat (PC) als auch Acryl-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) sind amorphe Polymere, die kommerziell auch als Blend eingesetzt werden. Die Werkstoffeigenschaften eines PC/ABS-Blends werden stark durch das Verhältnis von PC zu ABS, der

Molekulargewichtsverteilungen des Polycarbonats und weiteren Additiv-Zusätzen geprägt. PC/ABS-Blends weisen auch bei niedrigen Temperaturen eine außerordentliche Schlagzähigkeit im Vergleich zu PC oder ABS auf. Zudem sind diese Blends sehr hitzebeständig und zeichnen sich neben hohen Festigkeitswerten durch eine niedrige Schwindung und eine hohe Dimensionsstabilität aus. Hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit ist ABS, was fein dispergiert in der PC-Matrix vorliegt, als am kritischsten anzusehen, da die Doppelbindung sehr oxidationsempfindlich ist (siehe Kap. 2.3.1). Typischerweise werden PC/ABS-Blends durch den Zusatz von Phosphateestern flammgeschützt.

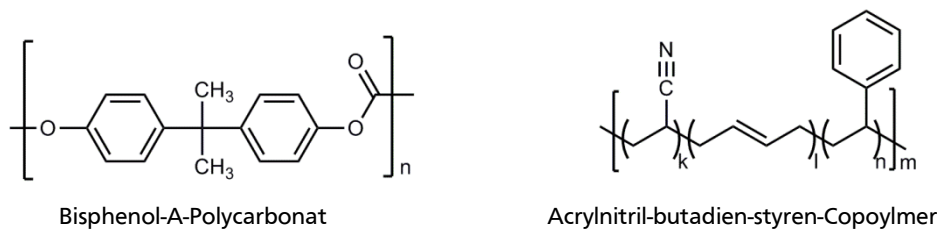


Abbildung 2-5: Wiederholungseinheiten von Bisphenol-A-Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere ABS.

## 2.2 Recycling von polymeren Werkstoffen

Fachgerechtes Recycling gewährleistet die optimale Nutzung eines Werkstoffes.<sup>[21]</sup> Aufgrund der wachsenden Müllberge bei gleichzeitiger Verknappung fossiler Rohstoffe kommt der Rückführung von Kunststoffabfällen nach ihrem Gebrauch eine immer größer werdende Bedeutung zu. Neben der direkten Wiederverwertung existieren im Allgemeinen werkstoffliche und chemische Recyclingmethoden.<sup>[22]</sup>

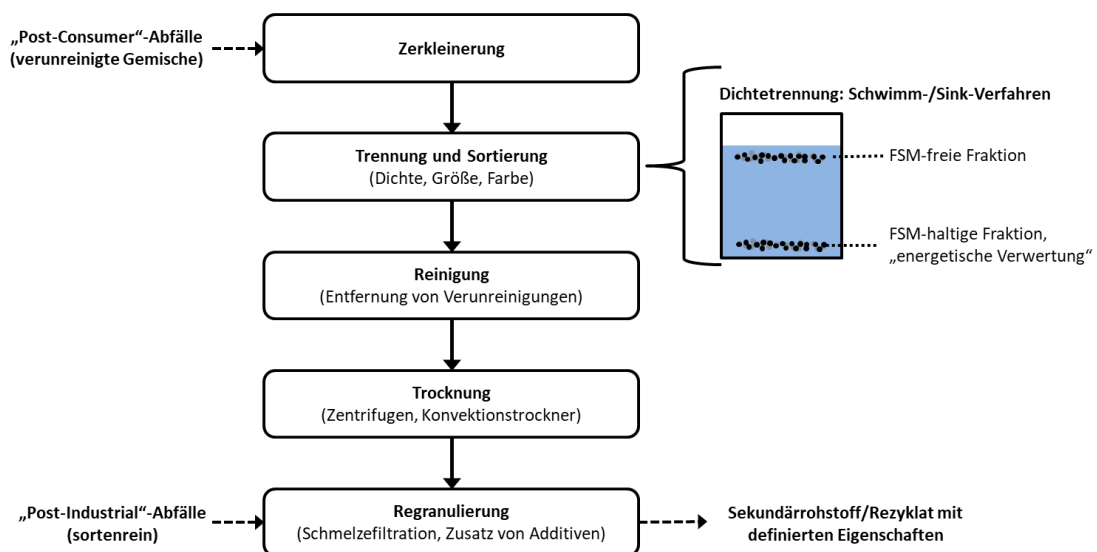
**Wiederverwendung:** Darunter ist die mehrfache Wiederverwendung von Kunststoffformteilen für die gleiche Anwendung zu verstehen, wie es bei Mehrweg-Getränkeflaschen durchgeführt wird. Zwischen den einzelnen Gebrauchsphasen findet lediglich ein Reinigungsschritt statt.<sup>[22]</sup> Notwendiges Kriterium für eine mehrfache Wiederverwendung ist der Erhalt des Eigenschaftsbildes und ein Konsumverhalten, das ein organisiertes Einsammeln ermöglicht.<sup>[21]</sup>

**Chemisches Recycling:** In diesem Fall werden die Makromoleküle unter Gewinnung von Rohstoffen zersetzt, weshalb es auch als rohstoffliche Verwertung bezeichnet wird. Hydrolyse und Alkoholyse stellen dabei Methoden dar, welche bei Polyamiden, Polyestern und Polyurethanen durchgeführt werden. Weiterhin wird sich der Pyrolyse bedient, welche zwischen 600 °C und 1000 °C unter Luftausschluss erfolgt und beispielsweise bei Altreifen eingesetzt wird.<sup>[23]</sup>

**Werkstoffliches Recycling:** Beim werkstofflichen Recycling (engl. Rückführung) oder auch als werkstoffliches Rezyklieren bezeichnet, werden aus Altkunststoffen qualitätsgerechte Sekundärrohstoffe (Rezyklate) hergestellt.<sup>[24]</sup> Grundsätzlich umfasst es die in

Schema 2-1 dargestellten Prozessschritte, wobei die Regranulierung mittels Extrusion erfolgt. Bei Bedarf lässt sich in diesem Prozess eine Schmelzefiltration integrieren, wodurch Feststoffpartikel abgetrennt werden.<sup>[25]</sup> Das Recycling von Gebrauchsabfällen (engl. Post Consumer Waste) stellt hierbei eine anspruchsvolle Herausforderung dar, denn der Erfolg hängt maßgeblich von der Aufbereitung ab. Bereits geringe Mengen von Fremdpolymeren können zu einer massiven Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen und erfordern den Einsatz von Kompatibilisatoren.<sup>[1]</sup> Im Gegensatz dazu ist das Recycling von Industrieabfällen (engl. Post Industrial Waste) wie Fehlchargen und Spritzgussabfällen deutlich einfacher, da ein Rohstoffstrom mit bekannter Zusammensetzung vorliegt, der weitgehend frei von Verunreinigungen ist.

Bei der Regranulierung werden thermoplastische Altkunststoffe erneut aufgeschmolzen und anschließend bis zur Verfestigung abgekühlt. Der erhaltene Sekundärrohstoff (Rezyklat) verfügt über ein definiertes Eigenschaftsspektrum und steht für den Wiedereinsatz hochwertiger Rezyklatprodukte zur Verfügung. Idealerweise lassen sich bei diesem Extrusionsprozess funktionalisierte Additive in die Kunststoffschmelze einbringen. Weist das Rezyklat identische Eigenschaften wie Neuware auf, kann ein geschlossener Produktkreislauf (Closed Loop) realisiert werden. Ist das Qualitätsniveau des Rezyklats niedrig, besteht die Möglichkeit, eine Anwendung mit geringeren Materialanforderungen zu wählen. In diesem Zusammenhang resultiert dagegen ein offener Produktkreislauf (Open Loop).



Schema 2-1: Verfahrensschema zur Aufbereitung von Kunststoffabfällen.<sup>(angelehnt an [25,26])</sup>



Tabelle 2-1: Anteil flammgeschützter Kunststoffe in Elektrogeräten privater Haushalte.<sup>(zitiert in der Studie[27])</sup>

Gerätetyp	Flammgeschützter Anteil in der Kunststofffraktion
Haushaltskleingeräte	6 %
Fernsehgeräte	54 %
Elektrowerkzeuge	80 %
Kommunikationstechnik	77 %
Informationsverarbeitung	40 %

Vor diesem Hintergrund werden halogenhaltige aber auch halogenfreie flammgeschützte Kunststoffe als eine Fraktion im Schwimm-/Sink-Verfahren von FSM-freien Kunststoffen abgetrennt und anschließend verbrannt. Gerade halogenfreie Varianten erweisen sich für eine Verbrennung als denkbar ungeeignet, da sie durch hohe Füllgradanteile auch große Rückstandsmengen bilden, die den Verbrennungsprozess stören. Zudem setzen Flammschutzmittel wie Aluminiumtrihydroxid (ATH), die >60 % eingesetzt werden, bei der Verbrennung Wasser frei, was sich negativ auf die Energiebilanz auswirkt. Aus den genannten Gründen kann es daher sinnvoll sein, halogenfrei flammgeschützte Altkunststoffe nach „End of Life“ abzutrennen und werkstofflich zu recyceln. Da halogenhaltige Flammschutzmittel zunehmend durch halogenfreie Varianten ersetzt werden, wird sich der Materialstrom zugunsten des werkstofflichen Recyclings entwickeln.

Möglichkeiten um Gebrauchsabfälle sortenrein aufzutrennen stellen Sortieranlagen mit Hochleistungs-Laserspektroskopie dar. Gemischte Stoffströme lassen sich bereits zuverlässig und farbumabhängig in ABS, PC-ABS, PP auftrennen, wobei die Sortieranlagen pro Sekunde eine Million klar differenzierter Spektren generieren und auswerten. Dies gelingt ohne Vorsortierung schwarzer Kunststoffe, welche bei der Trennung mit Nahinfrarotspektroskopie problematisch sind.<sup>[28]</sup> Allerdings wurde der Einsatz verschiedener Polymer/Flammschutzmittel-Kombinationen bisher nicht untersucht und bedarf weiterer Forschungsarbeit. Daneben bietet eine Sortierung auf Basis von Röntgenfluoreszenzanalyse die Möglichkeit, verschmutzte Materialien als auch chlorhaltige Kunststoffe abzutrennen. Dabei wird die atomare Zusammensetzung als Trenneigenschaft ausgenutzt und ein sortenreiner Kunststoff zurückgewonnen. Materialkomponenten, welche den Grenzwert der RoHS-Richtlinie 2 (Richtlinie 2011/65/EU vom 8.6.2011) für antimon- und bromhaltige Flammschutzmittel überschreiten, werden auf diese Weise abgetrennt.<sup>[27]</sup> Um einen

---

sortenreinen Stoffstrom mit ausreichender Reinheit zu erhalten ist es denkbar, Sortieranlagen zu kombinieren und einen Teil des Stoffstroms im Kreislauf zu führen.

**Energetische Verwertung und Deponierung:** Neben den genannten Recyclingmethoden werden Kunststoffabfälle in Europa ebenso deponiert oder der energetischen Verwertung zugeführt. Letzteres dient zur Rückgewinnung der in den Werkstoff zuvor eingebrachten Energie und stellt das Ende des Stoffkreislaufes dar. Im Sinne der Kreislaufwirtschaft kann also nicht von einer Recyclingmethode gesprochen werden, obwohl diese Verwertungsform auch als „energetisches Recycling“ bezeichnet wird.

### 2.3 Alterungsverhalten von Kunststoffen während der Verarbeitung und der Anwendung

Kunststoffe unterliegen aufgrund ihres makromolekularen Aufbaus verschiedenen Alterungserscheinungen. Diese finden bereits im ersten Verarbeitungsschritt statt und setzen sich in der darauffolgenden Gebrauchsphase fort.<sup>[29]</sup> Dabei laufen sowohl chemische als auch physikalische Alterungsvorgänge ab, welche abhängig von der Polymerstruktur zu einem veränderten Werkstoffverhalten führen. Infolgedessen wird die Anwendungsdauer eines Kunststoffbauteils begrenzt. Physikalische Alternsvorgänge führen zu einer Änderung der Morphologie und sind über die Schmelze reversibel. Chemische Alterungsvorgänge sind dagegen über die Schmelze irreversibel und können sowohl ausgehend von der Materialoberfläche (inhomogen) oder auch homogen ablaufen. Da chemische und physikalische Alterungsvorgänge häufig simultan ablaufen, ist eine eindeutig Zuordnung oftmals nicht möglich.<sup>[30, S. 29]</sup> Degradationsprozesse bestimmen daher die Einsatzgrenzen mechanischer und thermischer Belastbarkeit. Das Zusammenwirken von Beanspruchung und alterungsbedingten Materialveränderungen führt letztendlich zum Versagen eines Bauteils. Das Versagen bezieht sich hier auf eine bestimmte zugewiesene Funktion, wie dem mechanischen Verhalten oder auch der FlammSchutzwirkung.

**Innere Alterungsursachen:** Typischerweise sind sie auf thermodynamisch instabile Zustände zurückzuführen, welche bei thermischer Aktivierung zu einer messbaren Veränderung des Eigenschaftsprofils führen. Dazu zählen unvollständige Kondensation, instabile Kristallisationszustände, Eigenspannungen durch inhomogene Dichteverteilungen sowie Mischungslücken und Unverträglichkeiten mit der Polymermatrix. Die Aktivierung erfolgt schon bei Raumtemperatur, wodurch eine rein zeitabhängige Alterung ohne äußere Einflussfaktoren eintritt.<sup>[30, S. 25–26]</sup> Alterungsprozesse aufgrund von inneren Alterungsursachen laufen mit steigender Temperatur beschleunigt ab.<sup>[31]</sup> **Äußere Alterungsursachen** beinhalten

chemisch-physikalische, mikrobiologische als auch mechanische Einwirkungen der Umgebung auf den Kunststoff. Der dominierende Teil stellt die Reaktion mit Sauerstoff bei Temperatur- und Lichteinwirkung dar (siehe Abbildung 2-7).<sup>[32]</sup>

**Physikalische Alterungsvorgänge** beeinflussen die physikalische Struktur bzw. molekularen Ordnungszustand, ohne den chemischen Aufbau der Makromoleküle zu verändern. Ausgelöst werden sie immer durch thermodynamisch instabile Zustände der amorphen Phase.<sup>[33,34]</sup> Dazu zählen neben der Agglomeration auch die Nachkristallisation, Relaxation von Eigenspannungen und Orientierungen (siehe Abbildung 2-6). Nachkristallisation führt zur Erhöhung des Kristallisationsgrades, der Lamellendicke sowie zu perfekteren Kristallstrukturen. Das dichtere Aneinanderlagern der Makromoleküle hat Materialschwindung und Verzug mit Rissbildung zur Folge.<sup>[35]</sup> Physikalische Alterungsvorgänge haben daher enorme Bedeutung auf das mechanische Verhalten eines Bauteils. Im formgebenden Verfahren (Spritzguss, Folienextrusion etc.) wird die physikalische Struktur des Werkstoffes vordefiniert. Beim Erstarren entsteht eine unterkühlte Schmelze wodurch der Gleichgewichtszustand und die damit verbundene physikalische Struktur nicht erreicht wird. Zeitabhängig verändert sich die physikalische Struktur und damit auch das Materialverhalten.<sup>[31]</sup>

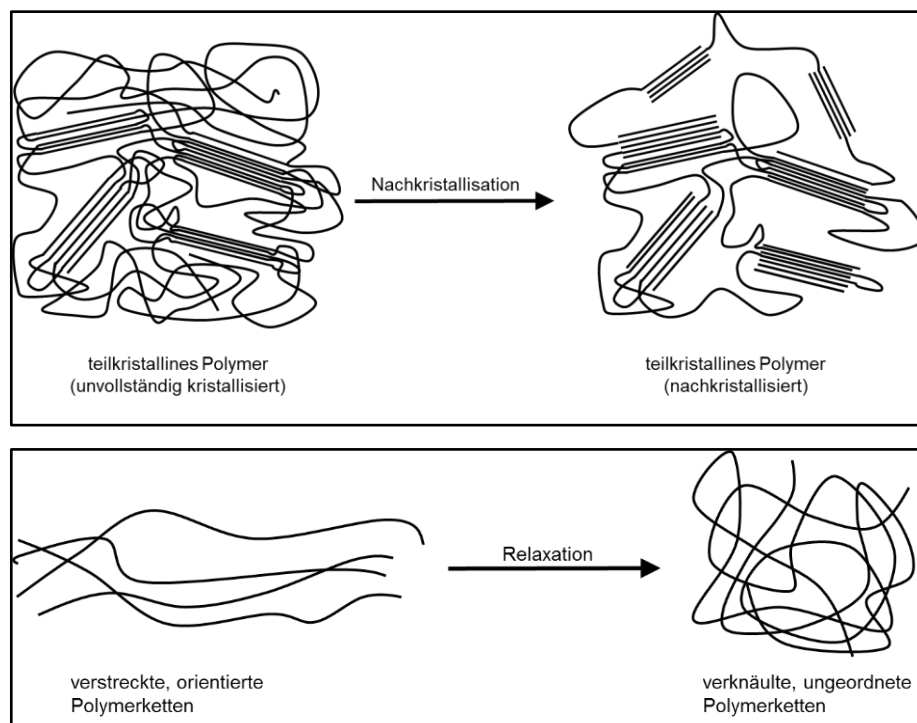


Abbildung 2-6: Physikalische Alterungsvorgänge bei Kunststoffen.<sup>[29]</sup>

oben: Nachkristallisation, bei teilkristallinen Polymeren  
unten: Relaxation

**Chemische Alterungsvorgänge** sind irreversible Schädigungsprozesse und führen zu einer Veränderung des molekularen Aufbaus. Dazu zählt die Verkürzung von Polymerketten durch Fragmentierung und Depolymerisation, das als chemischer Abbau bezeichnet wird. Ferner können auch Zyklisierungen und Vernetzungsreaktionen stattfinden. Der Großteil an Polymertypen neigt bei thermischer Beanspruchung zur Spaltung in verschiedenartige Kettenfragmente und nicht zu einer Depolymerisation. Der zentrale Schwachpunkt polymerer Werkstoffe ist mit dem Vorliegen geringer Bindungsenergien der Makromoleküle zu begründen, wobei Kettenspaltungen an der energetisch schwächsten Stelle auftreten.<sup>[30, S. 29–31]</sup> Alterungserscheinungen bei einem polymeren Werkstoff äußern sich typischerweise in einer Änderung der Farbe und dem mechanischen Verhalten. In Bezug auf flammgeschützte Kunststoffe ist davon auszugehen, dass auch die Flammwidrigkeit von Alterungsvorgängen beeinflusst wird und ein sicherer Flammenschutz bei einem werkstofflichen Recycling unter Umständen nicht mehr gegeben ist.

### 2.3.1 Einflussfaktoren auf die Alterung von Kunststoffen

In Abbildung 2-7 ist eine Übersicht der Einflussfaktoren gezeigt, die chemische und physikalische Alterungsvorgänge im Kunststoffen auslösen. Erläuterungen zu den Einflussfaktoren sind in der Literatur von Ehrenstein und Pongratz zusammengefasst.<sup>[30]</sup>

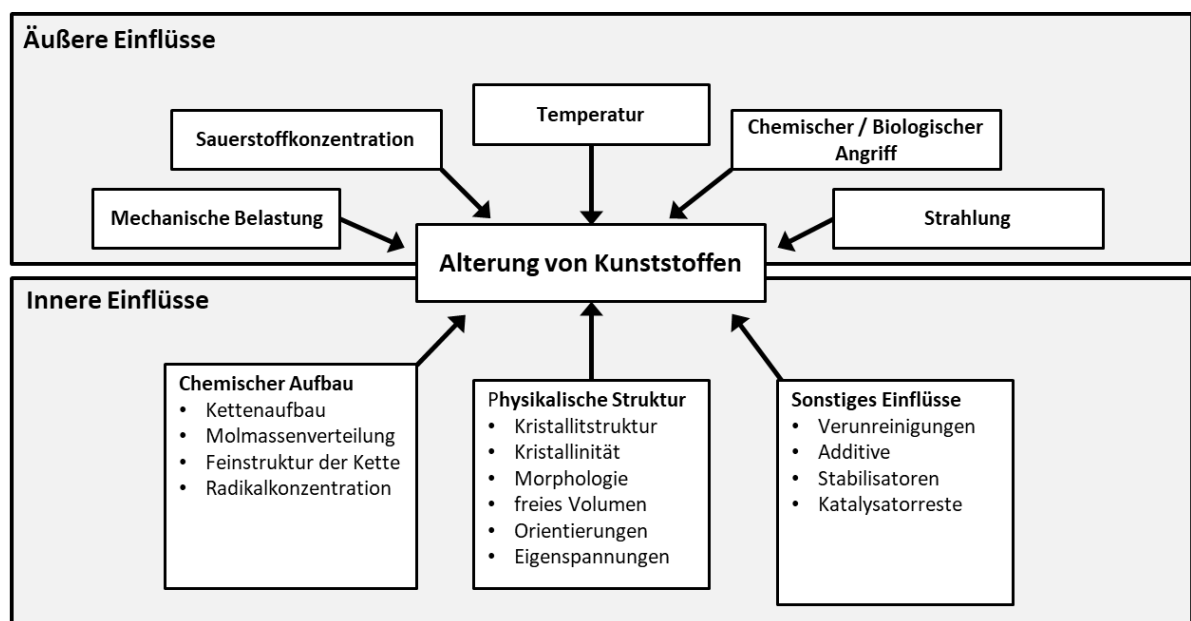


Abbildung 2-7: Einflussfaktoren die zur Alterung von Kunststoffen führen.<sup>[29]</sup>

---

Nachfolgend wird auf bestimmte Einflussfaktoren eingegangen, die im Hinblick auf diese Arbeit von hoher Bedeutung sind.

### **Einfluss der Temperatur**

Die Temperatur wirkt sich beschleunigend auf chemische und physikalische Alterungsvorgänge aus. Mit steigender Temperatur wird das freie Volumen und die Segmentbeweglichkeit erhöht, wodurch Platzwechselprozesse ermöglicht werden. Hieraus können u.a. Relaxationen von Eigenspannungen und Orientierungen sowie Nachkristallisationsvorgänge ausgelöst werden.<sup>[30, S. 35–37]</sup> Thermisch induzierte Kettenspaltungen, die zu einem chemischen Abbau führen, werden durch hohe Temperaturen begünstigt und sind der erhöhten Atom- und Segmentbewegungen innerhalb der Polymerketten zuzuschreiben. Bekannte Abbaureaktionen sind statistische Spaltungen der Haupt- und Seitenkette, Eliminierung und Depolymerisation. Letztere verläuft über einen radikalischen Reaktionsmechanismus und führt zur Bildung der Monomere, die vor allem bei Polyolefinen mit  $\alpha$ -Substituenten beobachtet wird.<sup>[30, S. 38–43]</sup> Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C liegt bei Kunststoffen kein rein thermischer Abbau vor.<sup>[29]</sup>

### **Einfluss von Sauerstoff**

Chemische Reaktionen werden zudem durch die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt, die bereits bei Raumtemperatur ablaufen. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff werden thermisch-oxidative Abbaureaktionen ausgelöst, welche ausschließlich in der amorphen Phase im Kunststoff stattfinden.<sup>[30, S. 60]</sup> Von zentraler Bedeutung für gesättigte Makromoleküle (PP, PE etc.<sup>[36]</sup>) ist der Mechanismus der Autoxidation, der in Schema 2-1 veranschaulicht ist. Er verläuft über radikalische Zwischenstufen, die sich wie folgt darstellen: Initiierung, Abbau durch Kettenfortpflanzung und –verzweigung sowie dem Kettenabbruch. Letzterer kann durch Rekombination (XII, XIII), Disproportionierung (XIV) aber auch Verunreinigungen erfolgen.

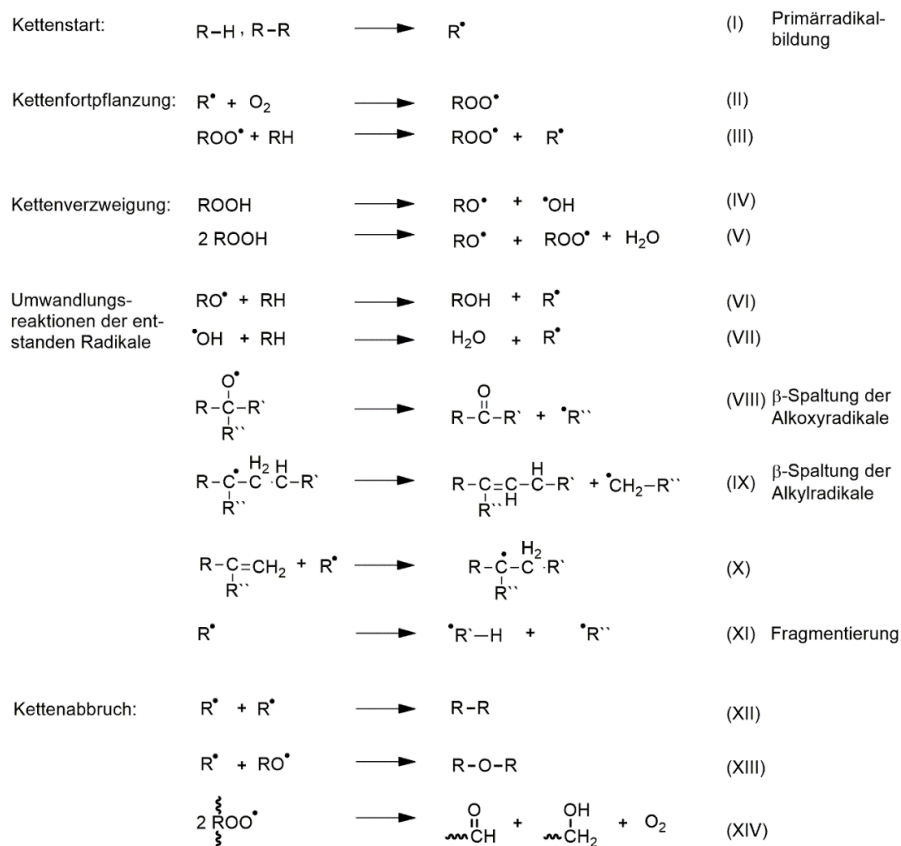
**Initiierung:** Ausgelöst wird der Radikalkettenmechanismus durch Energie (Wärme, Strahlung), mechanische Belastung bei der Verarbeitung (Scherbeanspruchung etc.) oder auch durch Verunreinigungen wie Metallionen (Katalysatorreste), wodurch ein Makroradikal entsteht.

**Kettenfortpflanzungsreaktionen:** Das gebildete Makroradikal reagiert mit Sauerstoff aus der Umgebung, wodurch ein Peroxyradikal (II) entsteht, welches mit nahebefindlichen Polymerketten weitere Reaktionen eingeht (III). Bekanntlich sind O-O-Bindungen thermisch instabil, wodurch Hydroperoxide in Alkoxyradikale und Hydroxylradikale (IV) zerfallen. Die

hochreaktiven Alkoxyradikale können sowohl mit einem Wasserstoffatom der Polymerkette (VI) reagieren oder in Carbonylverbindungen zerfallen (VIII-X). Die Zersetzung von Hydroperoxiden (V) als auch die  $\beta$ -Spaltung der Alkoxyradikale führt zur Abnahme der Molekulargewichte.

**Kettenabbruch:** Ein Abbruch der Kettenreaktion ist stark von den äußeren Bedingungen abhängig, wobei die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff die ablaufenden Prozesse maßgebend beeinflusst. Liegt ausreichend Sauerstoff vor, verläuft der Kettenabbruch gemäß XIV durch eine Reaktion von Peroxyradikalen. Unter sauerstoffarmen Bedingungen ist die Radikalkonzentration viel höher verglichen mit der Konzentration an Peroxyradikalen. Dadurch erfolgt der Abbruch bevorzugt durch eine Rekombination und Disproportionierung von Alkylradikalen.<sup>[37, S. 7–8]</sup>

Allerdings handelt es sich bei dem beschriebenen Autoxidation-Mechanismus um eine modellhafte Betrachtung der ablaufenden Reaktionen. Durch die eingeschränkte Mobilität der Makroradikale und Peroxide in der festen Phase resultiert eine heterogene Oxidation. Sauerstoffundurchlässige Materialsichten wie kristalline Phasen begünstigen ebenso die heterogene Oxidation.<sup>[29,38]</sup>



Schema 2-1: Radikalkettenmechanismus der Oxidation von Kunststoffen.<sup>[29]</sup>

---

## Einfluss von Zusatzstoffen

Zusatzstoffe können Degradationsprozesse in einem Werkstoff begünstigen als auch inhibieren. Zusammen mit den zugesetzten Stabilisatoren sind synergistische als auch antagonistische Effekte möglich, weshalb Polymer/Additiv-Formulierungen immer differenziert voneinander betrachtet werden müssen.

**Glasfasern:** Bei glasfaserverstärkten Kunststoffen (kurz GFK) spielt die Glasfaserlänge und Faser-Matrix-Anbindung eine zentrale Rolle im Versagensverhalten. Das Versagen der Glasfaser dominiert insbesondere dann, wenn flüssige Medien ausgeschlossen sind wie im „spritzfrischen“ Zustand. Bei PA66 führt eine rein thermisch-oxidativer Alterung zu einem Abbau der Polymermatrix, die Faser/Matrix-Anbindung wird allerdings nicht beeinflusst. Die mechanischen Festigkeitskennwerte bleiben bei PA66 daher auf konstanten Niveau oder werden erhöht.<sup>[30, S. 63–64]</sup>

**Füllstoffe:** Der Zusatz eines Füllstoffes wirkt sich grundsätzlich negativ auf die Langzeitstabilität von Kunststoffen aus. Auf dessen Oberfläche können Additive und damit auch Stabilisatoren adsorbieren und stehen in der umgebenden Polymermatrix nicht mehr zur Verfügung.<sup>[30, S. 63–64,39]</sup> In diesem Kontext ist davon auszugehen, dass ein halogenfreies Flammenschutzmittel ähnlichen Auswirkungen auf die Alterungsbeständigkeit hat wie ein Füllstoff.

### 2.3.2 Qualitätsverbesserung von Rezyklaten

Die Nachstabilisierung ist eine Standardmethode zur Qualitätsverbesserung von Rezyklaten und ersetzt verbrauchte Stabilisatoren aus dem vorausgegangenen Produktlebenszyklus. Besonders bei Materialien, die für Kurzzeitanwendungen ausgelegt sind, reicht der Restgehalt an Stabilisatoren für eine Wiederverwendung in der Regel nicht aus.<sup>[37]</sup> Das entstandene Regenerat ist wieder vor thermisch-oxidativen Belastungen geschützt und lässt sich für Rezyklat-Anwendungen einsetzen. Stabilisatoren tragen allerdings nur zum Erhalt der Materialeigenschaften bei und sind gegenüber alterungsbedingten Kettenspaltungen wirkungslos. Dagegen zielen kettenverlängernde „Reparatur“-Additive darauf ab, Polymersegmente intermolekular miteinander zu verknüpfen und das Eigenschaftsniveau des Rezyklats wiederherzustellen. Allerdings ist die damit einhergehende Erhöhung der Schmelzviskosität bei der Verarbeitung unerwünscht.<sup>[1,40]</sup> Bei flammgeschützten Kunststoffen kommt hinzu, dass die Rheologie der Schmelze das Brandverhalten direkt beeinflusst (siehe Kapitel 2.5.). Der Einsatz von kettenverlängernden Additiven in flammgeschützten Kunststoffen

---

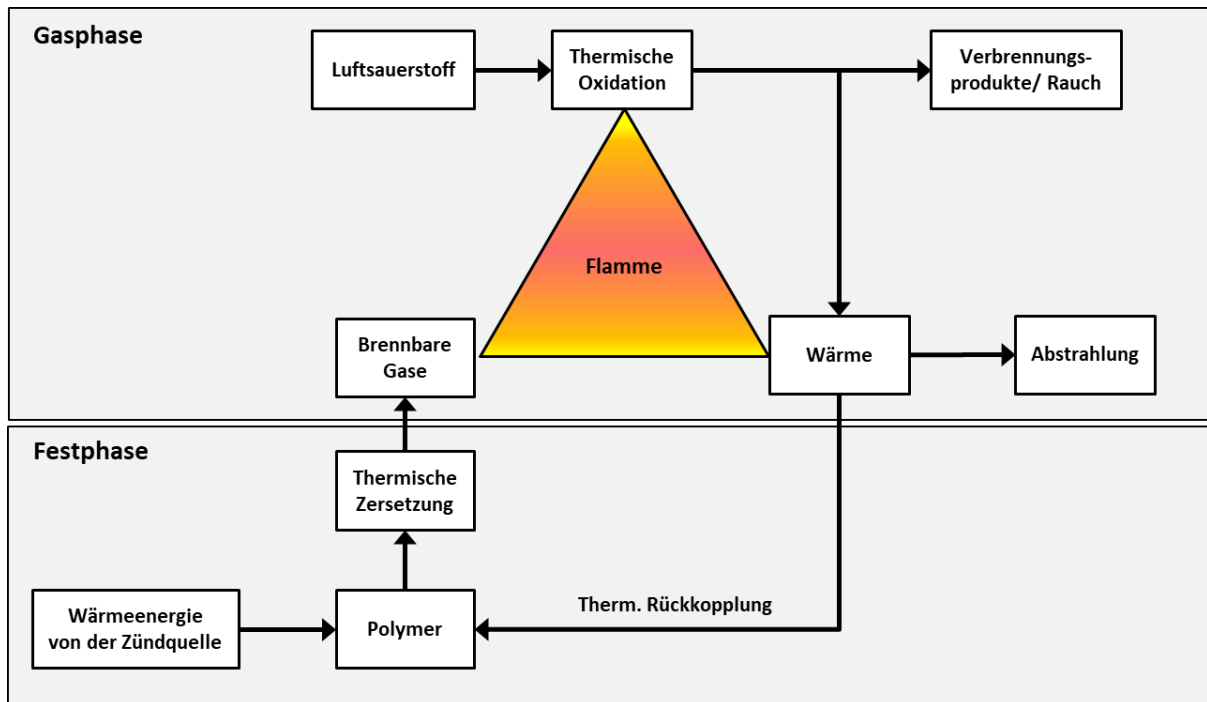
ist daher als besonders anspruchsvoll anzusehen und insbesondere dann, wenn Brandschutzanforderungen an das Rezyklat gestellt werden.

## 2.4 Verbrennungsprozess von Kunststoffen

Aufgrund des hohen Energieinhaltes und der Brennbarkeit vieler Polymere stellt deren Einsatz in bestimmten Anwendungen ein großes Sicherheitsproblem dar und erfordert den Zusatz flammhemmender Additivzusätze. In Schema 2-2 sind die wichtigsten Prozesse für einen Brand gezeigt. Um die Flamme zu unterhalten, muss eine ausreichende Menge an Brennstoff, Energie und Sauerstoff vorhanden sein. Allgemein beginnt ein Brand durch den Energieeintrag einer Wärme- bzw. Zündquelle, wodurch eine thermische Zersetzung der Polymerketten auf der Materialoberfläche initiiert wird. Durch homolytische Bindungsbrüche der C-C und oder C-H-Bindungen werden hochreaktive Radikale generiert, die wiederum Folgereaktionen eingehen. In Abhängigkeit von dem chemischen Aufbau eines Polymers können entsprechende Monomerbausteine durch Depolymerisation sowie kürzere Ketten durch Fragmentierung entstehen. Ferner können Vernetzungsreaktionen als auch Radikalübertragungsreaktionen ablaufen. Hieraus resultieren sowohl flüssige als auch leichtflüchtige Verbindungen. Durch die Reaktion der Radikale mit Luftsauerstoff aus der Umgebung kommt es zu einer exothermen Reaktion. Ein Teil der freiwerdenden Energie unterhält die thermische Zersetzung (Rückkopplung) in der Pyrolysezone und dadurch den Verbrennungsprozess. Im Fall von Polyolefinen stellen kurzkettige Alkane den eigentlichen Brennstoff dar, welche vom Luftsauerstoff oxidiert werden und die Flamme (Gasphase) entsteht.<sup>[41]</sup>

Die Wirksamkeit eines Flammschutzmittels beruht darauf, mindestens eine notwendige Bedingung des Verbrennungsdreiecks zu entfernen, wodurch der Brand zum Erliegen kommt. Abhängig von der Auswahl an Komponenten können Flammschutzmittel in der Gasphase und/oder der Festphase wirken.





Schema 2-2: Darstellung der an einem Brand beteiligten Prozesse. (angelehnt an [42, S. 31–32])

Im nachfolgenden Abschnitt wird eine Übersicht über die grundlegenden Wirkungsmechanismen von Flammenschutzmitteln gegeben, welche für diese Arbeit relevant sind. Das Verständnis über verschiedene Wirkungsmechanismen von Flammenschutzmitteln ist erforderlich, um den Einfluss alterungsbedingter Materialschädigungen auf das Brandverhalten zu verstehen.

## 2.5 Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln

Der Zusatz eines Flammenschutzmittels soll die Brandausbreitung verlangsamen und im günstigsten Fall unterbinden. Dessen Wirkungsweise basiert auf chemische und/oder physikalische Prozesse, welche in der kondensierten und/oder Gasphase ablaufen.

Chemisch können Flammenschutzmittel sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase wirken. In der Gasphase beruht die Wirkung darauf, dass energiereiche H- und OH-Radikale abgefangen werden, welche eine zentrale Rolle im Verbrennungsprozess einnehmen („Flammenvergiftung“). Dazu befähigt sind vor allem Halogenwasserstoffsäuren, Metallhalogenide oder Phosphor-Verbindungen, welche aus dem Flammenschutzmittel stammen. Exotherm ablaufende Verbrennungsprozesse und die damit verbundene Freisetzung brennbarer Gase werden dadurch inhibiert, dass makroskopisch das System sukzessive abkühlt bis der Brand vollständig zum Erliegen kommt. Weiterhin können Flammenschutzmittel auf chemischer

Weise die Verkohlung des Substrats und die daraus resultierende Ausbildung einer Schutzschicht (Char) fördern. Diese stellt eine Barriere für Wärmeenergie, Sauerstoff als auch freiwerdende brennbare Gase und Dämpfe dar. Vertreter dieser Klasse sind Bor- und Phosphorverbindungen.<sup>[37]</sup>

Werden bei der Verbrennung ausreichend (inerte) Gase freigesetzt, kann der verkohlte Rückstand (Char) gleichzeitig aufgeschäumt werden, was als **Intumeszenz** bezeichnet wird (siehe Abbildung 2-8). Hieraus resultiert eine multizelluläre Schutzschicht, welche die Barrierewirkung gegenüber Gasen und Wärmeenergie zusätzlich verstärkt.<sup>[37]</sup> Bei genauerer Betrachtung handelt es sich hierbei jedoch um eine physikalische Wirkungsweise. Als Treibmittel werden häufig **stickstoffhaltige Verbindungen** wie Melamin eingesetzt.

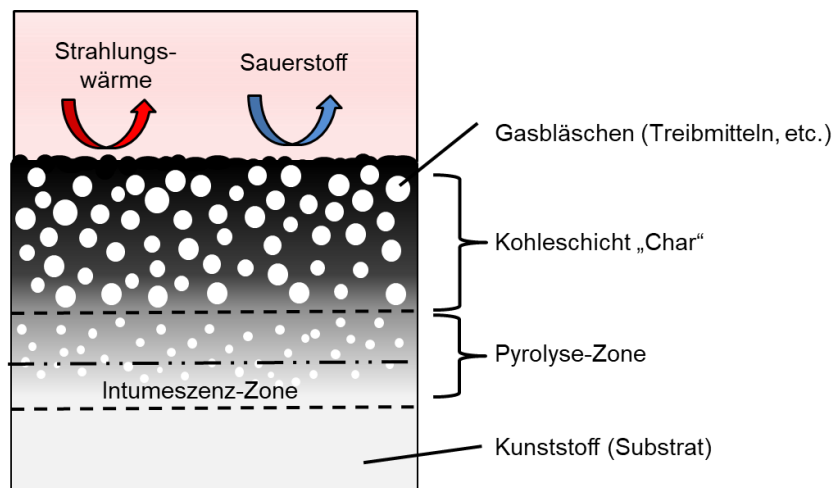


Abbildung 2-8: Wirkungsprinzip eines Intumeszenz-Flammschutzmittels. (angelehnt an [43, S. 154, 44, S. 359])

Ferner existieren Flammschutzmittel wie beispielsweise Melamincyanurat (**MC**), welche in der kondensierten Phase den Kettenabbau beschleunigen und zu nichtbrennendem Abtropfen der Kunststoffschmelze führen.<sup>[45]</sup> Dadurch wird sowohl Energie als auch brennbares Substrat aus der Brandzone abgeführt.

**Physikalisch** wirken Flammschutzmittel beispielsweise durch Kühlen des Polymersubstrats. In diesem Zusammenhang zersetzen sich Metallhydroxide wie Aluminiumtrihydroxid (**ATH**) und Magnesiumdihydroxid (**MDH**) endotherm und verringern die Energie des Gesamtsystems und das freiwerdende Wasser verdünnt gleichzeitig die Brandgase. Weiterhin inhibieren sie im Brandfall wie viele andere Füllstoffe das Abtropfen der Kunststoffschmelze und reduzieren gleichzeitig die Brandlast.<sup>[46,47]</sup> Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, wirken auch durch Verkohlung gebildete Barrierschichten (Char) auf physikalische Weise durch Inhibierung des Wärme- und Stofftransports.

---

## 2.6 Stand der Technik zum werkstofflichen Recycling von flammgeschützten Kunststoffen

Seit Anfang 1990 besteht eine umfangreiche Literatur zur werkstofflichen Rezyklierbarkeit von Kunststoffen.<sup>[2,48,49]</sup> Trotz der hohen wirtschaftlichen Bedeutung von flammgeschützten Kunststoffen ist zum werkstofflichen Recycling dieser Materialien bislang nur wenig bekannt. Es existieren auch bisher keine literaturbekannten Untersuchungen zum werkstofflichen Recycling von halogenfrei flammgeschützten Altkunststoffen. Die Rolle möglicher Abbauprodukte und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften wie der Mechanik und dem Flammschutz sind aus diesem Grund weitgehend unklar. Abbauprodukte können hierbei durch eine Schädigung des Polymers als auch des Flammschutzmittel gebildet werden. Da halogenhaltige Flammschutzmittel beim werkstofflichen Recycling als gefährlich einzustufen sind (siehe Abschnitt 2.2), werden in dieser Arbeit lediglich halogenfrei flammgeschützte Kunststoffe betrachtet.

Imai et al. (2003) verglichen den Einfluss einer Mehrfachextrusion von **halogenfrei flammgeschützten PC/ABS-Blends und PC/HIPS-Blends** mit halogenbasierenden Flammschutzmitteln in ABS, wobei ein organischer Phosphatester als halogenfreies Flammschutzmittel (HFFR) verwendet wurde. Nach insgesamt fünf Extrusionsschritten zeigen die halogenhaltigen ABS-Formulierungen ein unverändertes Eigenschaftsbild. Die gleiche Vorgehensweise führte bei allen halogenfreien Formulierungen zu einer drastischen Verschlechterung des Brandverhaltens (UL94 5V) nach der zweiten Extrusionsstufe. Auch in den mechanischen Eigenschaften zeigten sich vor allem bei den PC/ABS-Formulierungen (HFFR) eine signifikante Abnahme der Izod-Schlagzähigkeit. Eine zunehmende Schmelze-Volumenfließrate (MVR) wurde mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten bei den halogenhaltigen als auch halogenfreien beobachtet.<sup>[50]</sup>

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit **PBT/GF30** mit nicht näher genannten halogenfreien Flammschutz-Additiven. Bei Verwendung von 50 % Rezyklatzusatz nehmen die Bruchspannung und -dehnung sowie die Izod-Schlagzähigkeit geringfügig ab. Der E-Modul und die Einstufung der bestmöglichen Brandklassifizierung nach UL94 (V-0; 1,6 mm) blieben erhalten.<sup>[51]</sup>

Bei **Bisphenol-A-Polycarbonat (PC)** ist die Rezyklierbarkeit von der Formulierung abhängig. Wird ein funktionales Polysiloxan mit linearer Struktur als Flammhemmer zugesetzt, kann die Flammwidrigkeit (UL94, V-0) nach fünf Extrusionsschritten stabilisiert werden. Ferner wird die Anfälligkeit von PC gegenüber einer Zersetzung in Gegenwart von Phosphaten oder anderen hydrolysefördernden Reagenzien angeführt. Dabei wurden geformte Platten für 1000 h bei 60 °C und 85 % rel. H. gelagert. Während eine ABS/Phosphat-Formulierung nach der gesamten

---

Lagerungsdauer eine annähernd konstante Izod-Schlagzähigkeit aufzeigt, nimmt dieser Kennwert bei einer PC/ABS/Phosphat-Formulierung signifikant ab.<sup>[52]</sup>

Im Fall von **Polypropylen/Polyamid 6/EVA-Blends**, dem **Ammoniumpolyphosphat** zugesetzt wurde, kommt es bei der Mehrfachextrusion zu einer signifikanten Verschlechterung der Flammwidrigkeit. Bereits ein weiterer Extrusionszyklus führte zum Nichtbestehen der Brandprüfung nach UL94. Als Begründung führen die Autoren zum einen die Verkürzung der Polymerketten und die damit einhergehende verringerte Schmelzviskosität an, welche einen signifikanten Einfluss auf das Brandverhalten hat. Weiterhin konnte durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie belegt werden, dass APP zu kürzeren Kettensegmenten und/oder Phosphorsäure und/oder ortho- und/oder Pyrophosphaten abbaut. Ebenso zeigte das Rezyklieren negative Auswirkungen auf das Brandverhalten im Cone-Kalorimeter. Die Wärmefreisetzungsrate HRR (engl. Heat Release Rate) stieg nach vier Extrusionen von 150 auf 275 kW/m<sup>2</sup> an. Als mögliche Ursache wird zum einen die abnehmende Schmelzviskosität durch die Verkürzung der Polymerketten in Betracht gezogen, wodurch das Intumeszenzverhalten beeinflusst wird. Als weiterer Grund wird eine Degradation der APP-Ketten in Betracht gezogen, wobei der Anteil an Ammoniak (Treibmittel) in APP durch das Rezyklieren verringert wurde. Geringfügige Auswirkungen zeigten sich dagegen im mechanischen Verhalten. Während der E-Modul und die Zugfestigkeit annähernd konstant blieben, nahm die Bruchdehnung von 9 % auf 6 % ab.<sup>[53]</sup>

Bei **Polypropylen/Melaminpolyphosphat** wurde eine Mehrfachextrusion bei 260 °C an einem 20 mm Einschnellenextruder (L/D 20) durchgeführt. Diese führte zu einem kontinuierlichen Anstieg der Schmelz-Volumenfließrate, welcher auf Kettenspaltungen der Polymermatrix zurückzuführen ist. Den gleichen Trend lieferte eine Referenzprobe ohne Flammschutzmittel, so dass dem Flammschutzmittel ein vernachlässigbarer Einfluss auf den MVR zugeschrieben wurde.<sup>[54]</sup>

In einer weiteren Arbeit wurde der Einfluss der Mehrfachextrusion bei **Polyamid 66/GF** (GF= Glasfaser) untersucht, wobei halogenfreies und bromiertes Flammschutzmittel miteinander verglichen wurden. Bei dem halogenfreien FSM handelte es sich um eine Kombination aus **DEPAL/MPP/ZnO** (Exolit OP® 1312). Nach sechs Extrusionsschritten blieb die Einstufung der Brandklassifizierung nach UL94 (0,8 mm) sowohl beim halogenfreien (V-0) als auch bei halogenhaltigen (V-2) bestehen.<sup>[55]</sup>

Bei **PA6/MC** (12,5 % MC) und **PA66/ MC** (7,5 % MC) blieb die Einstufung der bestmöglichen Brandklassifizierung von 0,8 mm dicken UL94-Prüfkörpern (V-0) nach fünf Extrusionsschritten erhalten.<sup>[16]</sup>

---

Braun et al. untersuchten den Einfluss einer künstlichen Bewitterung von halogenfrei flammgeschützten **PC-Blends/BDP**, **PA66/MC** und **PP/APP**. Obwohl es bei allen Materialien an der Oberfläche zu einer Degradation kam, blieb die Flammwidrigkeit erhalten, solange der Flammenschutz auf einer Bulk-Eigenschaft basiert. Dies trifft auf die untersuchten PC- als auch PA/MC- Formulierungen zu. Bei PP/APP, bei dem der FlammSchutzwirkung (Intumeszenz) durch einen Oberflächenprozess dominiert wurde, trat dagegen eine Verschlechterung der Flammwidrigkeit auf. Diese wurde auf eine Änderung zu Beginn der Beflammung, während sich das Intumeszenz-Netzwerk bildete, zurückgeführt.<sup>[56]</sup>

Bei **PC/ABS-Blends** in Kombination mit verschiedenen **Phosphateestern** (**RDP**, **BDP**) zeigte sich bei der Mehrverarbeitung, dass die Einstufung der Brandklassifizierung von 1,0 mm dicken UL94-Prüfkörpern (V-0) nach fünf Extrusionen erhalten blieb. Allerdings machte sich eine Schädigung in einem geringfügigen Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate bemerkbar. Interessanterweise ergab sich bei der Izod-Schlagzähigkeit ein gegenläufiger Trend, welcher bei PC/ABS/BDP mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten anstieg und bei PC/ABS/RDP abnahm. Als eine Ursache für die Materialveränderungen wurde die Anfälligkeit von Phosphateestern gegenüber der Hydrolyse genannt.<sup>[8]</sup>

Weiterhin wurde durch den Vergleich verschiedener Zusammensetzungen auf Basis von **PC/ABS-Blends/Phosphateestern** entdeckt, dass der Erhalt der Materialeigenschaften beim Rezyklieren im Spritzguss abhängig ist von der chemischen Struktur des FlammSchutzmittels.<sup>[57, S. 222]</sup> Dabei handelte es sich um Resorcindiphosphorsäuretetraphenylester (**RDP**) und Bisphenol-A-bis-Diphenylphosphat (**BPADP**). Beide Formulierungen zeigten einen signifikanten Abfall der Schmelzviskosität. Einen deutlichen Unterschied ergab sich allerdings bei der Betrachtung der Izod-Schlagzähigkeit, welche sich durch den RDP-Zusatz signifikant verschlechterte. Bei BPADP-Zusatz blieb dieser Kennwert erhalten. Bei der Brandprüfung nach UL94 konnten beide Formulierungen die bestmögliche Einstufung (V-0) nicht mehr erreichen, wobei ein brennendes Abtropfen der Kunststoffschmelze zu beobachten war.<sup>[58]</sup>

---

### 3 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

---

Wie im Stand der Technik dargelegt, ist zum werkstofflichen Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen nur sehr wenig öffentlich bekannt. Publierte Arbeiten in diesem Forschungsbereich lassen vermuten, dass das werkstoffliche Recycling dieser Materialien als problematisch anzusehen ist. Als besonders kritisch zu bewerten ist der dokumentierte Verlust der FlammSchutzwirkung sowie die Verschlechterung der mechanischen

---

Eigenschaften als Folge abgelaufener Degradationsprozesse.<sup>[59]</sup> Da diese Materialien typischerweise in Langzeitanwendungen eingesetzt werden und die Funktionalität (Mechanik, Flammwidrigkeit) teils mehrere Jahrzehnte gewährleistet werden muss, ist es als notwendig zu erachten, das Alterungsverhalten dieser Materialien bei der Verarbeitung als auch in der Gebrauchsphase zu verstehen. Ein ausgedienter Altkunststoff stellt dabei den Eingangsstrom zur Herstellung eines hochwertigen Sekundärrohstoff (Rezyklat) dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, dass werkstoffliche Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen von Grund auf zu untersuchen und Basiswissen für die Entwicklung kreislauffähiger Materialien zu schaffen. Ferner soll ein Verständnis darüber gewonnen werden, warum sich ein flammgeschützter Kunststoff mehr oder weniger gut für ein werkstoffliches Recycling eignet und was die Ursachen dafür sind. Auftretende Probleme sowie Schädigungsmechanismen sollen identifiziert und wenn erforderlich und technisch machbar, gezielte Maßnahmen zur Qualitätsverbesserung ergriffen werden.

Gegenwärtig existiert von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen kein wirkliches Altmaterial aus dem Kreislauf und Zusammensetzungen von Abfallströmen aus dem Markt sind nur schwer zu identifizieren. Unter der Voraussetzung, dass ablaufende Schädigungsmechanismen beim werkstofflichen Recyclingprozess nachgestellt werden können, soll auf eine definierte Ausgangssituation auf Basis von Neuware zurückgegriffen werden. Durch beschleunigte Alterungsexperimente werden die Materialeigenschaften an einem simulierten „Altmaterial“ durchgeführt, welches heute auf dem Markt nicht existent ist. Es ist davon auszugehen, dass abhängig von der Polymer/Flammschutzmittel-Kombination unterschiedliche Degradationsprozesse bei der Verarbeitung als auch in der späteren Gebrauchsphase auftreten.

In diesem Kontext wird es als notwendig angesehen, repräsentative Vertreter an Flammschutzmitteln in die Untersuchungen einzubinden, denen unterschiedliche Wirkungsmechanismen (Intumeszenz, kondensierte Phase, Gasphase Abbau, Abkühlung) zugrunde liegen. Ferner sollen unterschiedliche Polymerklassen (Polyolefine, PC/ABS-Blend, Polyamide) und Verarbeitungsverfahren (Spritzguss/ Folienextrusion) abgebildet werden, die vorläufig in der E+E- Industrie sowie im Bau Anwendung finden. Eine Übersicht der definierten Modellsysteme ist in Tabelle 4-1 auf Seite 24 gezeigt.

Um die verarbeitungsbedingte Schädigung nachzustellen, die bei einem werkstofflichen Recycling von einem Kunststoff zu erwarten sind, werden alle flammgeschützten Materialien wiederholt extrudiert. Die zu verwendeten Verarbeitungsbedingungen sollen gemäß den

---

Polymere und der Anwendung angepasst werden und sind in Abschnitt 8.3.1 (S. 134) aufgelistet.

Um Rückschlüsse auf die Alterungsbeständigkeit unter Langzeit-Einsatzbedingungen zu erhalten, werden von ausgewählten Modellformulierungen beschleunigte Alterungsversuche unter thermisch-oxidativen Bedingungen im Umluftofen durchgeführt. Für diese Art der Untersuchung soll auf das Material nach der ersten Extrusionsstufe (Compound) zurückgegriffen werden. Lagerzeiten und Temperatur bestimmen dabei den Grad der thermisch-oxidativen Schädigung und sind an das jeweilige Einsatzgebiet des Polymers anzupassen. In Abschnitt 4.3 befindet sich hierzu eine Übersicht der Alterungsbedingungen.

Zu guter Letzt soll evaluiert werden, ob grundsätzlich durch eine gezielte Additivierung die Qualität von flammgeschützten Rezyklaten verbessert werden kann, ohne die flammwidrigen Eigenschaften zu verschlechtern. Dazu sollen bei Bedarf kettenverlängernde „Reparatur“-Verbindungen mittels reaktiver Extrusion in die Kunststoffschmelze eingearbeitet werden. Im nachfolgenden Kapitel wird die Vorgehensweise der simulierten Alterungsversuche sowie die Untersuchungen eingesetzten Modellsysteme vorgestellt.

---

## **4 Methodische Vorgehensweise**

---

### **4.1 Betrachtete Modellsysteme**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zehn halogenfrei flammgeschützte Modellsysteme identifiziert, welche repräsentativ für die dominierenden Industrien (E+E, Bau) sind. Diese sind in Tabelle 4-1 zusammen mit dem zugrunde liegenden Wirkungsmechanismus und Anteil des Flammschutzmittels aufgelistet.

Die Verarbeitungsbedingungen sowie weitere Additivzusätze wie Stabilisatoren sind auf Seite 130 des Anhangs detailliert aufgelistet. Der Anteil des Flammschutzmittels wurde so gewählt, dass der hergestellte Compound (Neuware) die bestmögliche Brandklassifizierung in der anwendungsspezifischen Brandprüfung (V-0, HB, 4101-B2) erreichte. Für Compoundzusammensetzung (CZ) 1 und 2 bzw. 9 und 10 wurden jeweils identische Basispolymere eingesetzt. Die Angabe der Additivzusätze (Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Glasfasern etc.) bezieht sich bei allen Berechnungen auf den Compound. Um dem Einfluss des Flammschutzmittels auf die Materialeigenschaften im jeweiligen Belastungsszenario genauer zu verstehen, wurden von ausgewählten Formulierungen ergänzende Referenzproben ohne Flammschutzmittel hergestellt. Die Konzentration an zugesetzten Stabilisatoren entspricht dem

Verhältnis aus Basispolymer/Stabilisator der FSM-haltigen Formulierungen. Aus diesem Grund ist die Konzentration an Stabilisatoren im Compound ohne Flammschutzmittel höher.

Tabelle 4-1: Betrachtete Modellformulierungen unter Angabe des Basispolymers und Flammschutzmittels (Hauptkomponente) sowie des zugrunde liegendem Flammschutzmechanismus.

CZ	Basispolymer/Flammschutzmittel-Kombination	Abkürzung	FSM-Anteil / %	Flammschutz-Mechanismus	Industrie
1	Polypropylen (Homopolymer)/	<b>PP/NOR</b>	0,5	Abbau	Bau (Folien)
2	Melamin-basierter HALS		1,0		
3	LLDPE (Typ I)/ Aluminiumtrihydroxid	<b>PE I/ATH</b>	60	Endotherme Zersetzung	E+E (Kabel)
4	LLDPE (Typ II)/ Aluminiumtrihydroxid + organisch modifizierter Sepiolith	<b>PE II/ATH/Sepiolith</b>	62 + 3	Endotherme Zersetzung	E+E (Kabel)
5	Polypropylen (Copolymer)/ Piperazin-Pyrophosphat	<b>PP/PAPP</b>	27,5	Festphasenreaktion	E+E
6	Polypropylen (Homopolymer)/ Ammoniumpolyphosphat	<b>PP/APP</b>	30,0	Intumeszenz	E+E
7	PC/ABS-Blend (4:1) Bisphenol-A-freier Phosphatester	<b>PC/ABS/FP 900</b>	12,0	Festphasenreaktion	E+E
8	Polyamid 66/ 30 % Glasfasern/ Aluminiumdiethylphosphinat	<b>PA66/GF/DEPAL</b>	20,0	Gasphasenreaktion/ Festphasenreaktion	E+E
9	Polyamid 6/ 30 % Glasfasern/ Aluminiumdiethylphosphinat	<b>PA6/GF/DEPAL</b>	20,0	Gasphasenreaktion/ Festphasenreaktion	E+E
10	Polyamid 6/ Melamincyanurat	<b>PA6/MC</b>	10,0	Abbau	E+E

CZ= Compound-Zusammensetzung

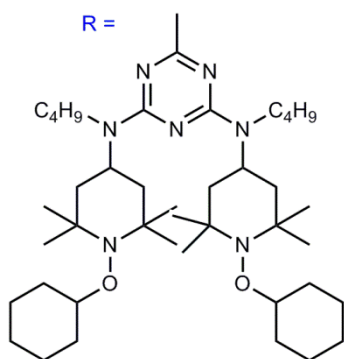
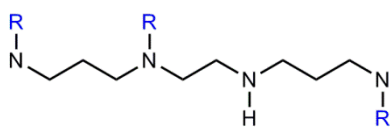
PC/ABS= Polycarbonat /Acryl-Butadien-Styrol-Copolymerisat

LLDPE= Lineares Polyethylen niederer Dichte

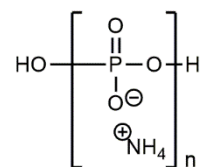
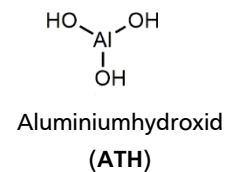
E+E= Elektrik/Elektronik



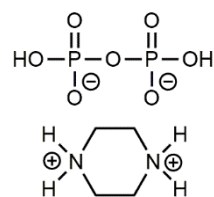
Nachfolgend sind die chemischen Strukturen der Hauptkomponente im Flammschutzmittel dargestellt, welche stickstoffhaltige (MC, NOR), phosphorhaltige (FP 900, DEPAL), intumeszierende (APP, PAPP) und anorganische (ATH) Flammschutzsysteme abdecken.



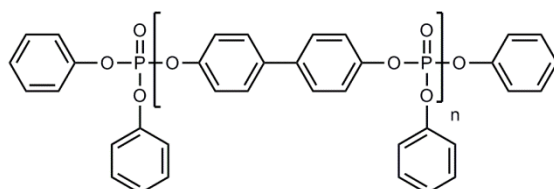
Melamin-basiertes HALS  
(NOR)



Ammoniumpolyphosphat  
(APP)



Piperazin-Pyrophosphat  
(PAPP)



Bisphenol-A-freien Phosphatester

(FP 900) mit n=1 (< 70 %, flüssig/wachsartig)

(FP 800) mit n=1 (> 90 %, fest)

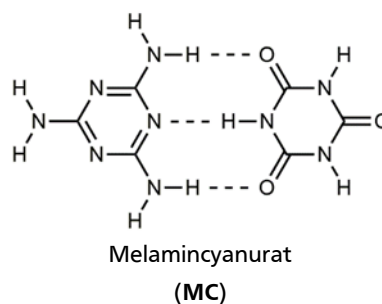
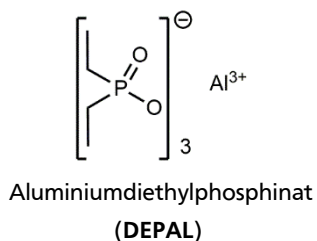
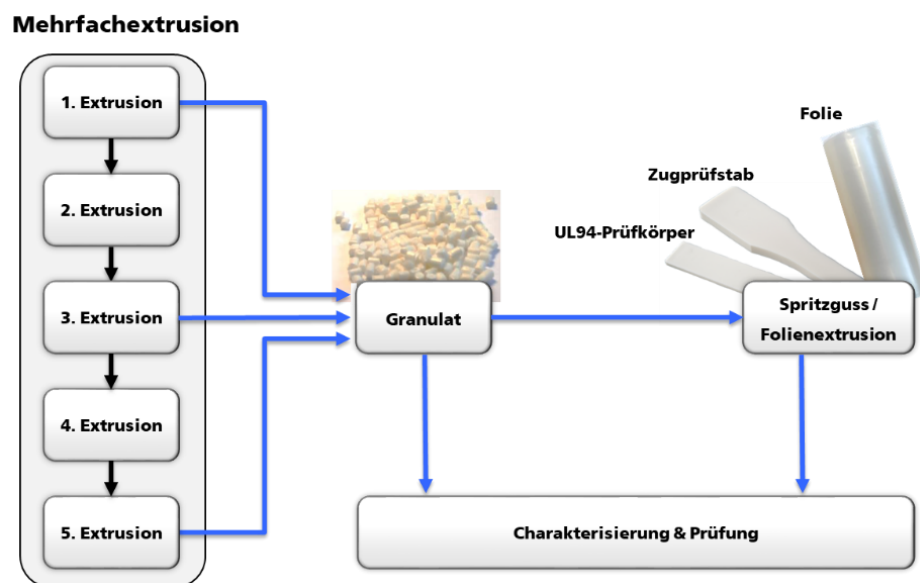


Abbildung 4-1: Strukturformeln der eingesetzten Flammschutzmittel-Hauptkomponente.

## 4.2 Simulation des mechanischen Recyclingprozesses

Um die verarbeitungsbedingten Belastungen nachzustellen, welche die Kunststoffschmelze in einem werkstofflichen Recyclingprozess erfährt, wurden alle Modellformulierungen nach Schema 4-1 wiederholt extrudiert. In der ersten Extrusionsstufe wurden alle pulverförmigen Additive (Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Kompatibilisatoren) als ein homogenes Gemisch in die Polymerschmelze eingearbeitet. Glasfasern wurden als separater Strom kurz vor dem Auslass des Schmelzestrangs eingespeist. Um eine Akkumulation leichtflüchtiger Bestandteile im Produkt zu vermeiden, wurde zur Entgasung der Schmelze ein Vakuum angelegt. Der aus dem Extruder austretende Schmelzstrang wurde in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert. Das erhaltene Extrudat entspricht der Neuware und wurde nach entsprechender Zwischentrocknung wiederholt extrudiert. Die Extrusionsschritte wurden ohne Zugabe von Neuware durchgeführt, wie es typischerweise in der Praxis erfolgt.<sup>[1]</sup> Die zu erwartende Schädigung und eine Veränderung des Eigenschaftsprofils werden daher in dieser Arbeit stärker ausfallen.



Schema 4-1: Simulation des mechanischen Recyclings durch Mehrfachextrusion.

Die Mehrfachextrusionen wurden im Technikum-Maßstab durchgeführt, um möglichst realitätsnahe Bedingungen abzubilden. Dafür standen zwei gleichläufige Doppelschneckenextruder (DSE) der Firma Coperion GmbH (Typ: ZSK 18) und der Leistritz Extrusionstechnik GmbH (Typ: 27er DSE) zu Verfügung. Das modulare Schneckendesign der Extruder wurde individuell an die Erfordernisse angepasst. In diesem Zusammenhang wurden für eine Mehrfachextrusion teilweise zwei unterschiedliche Schneckenkonfigurationen

---

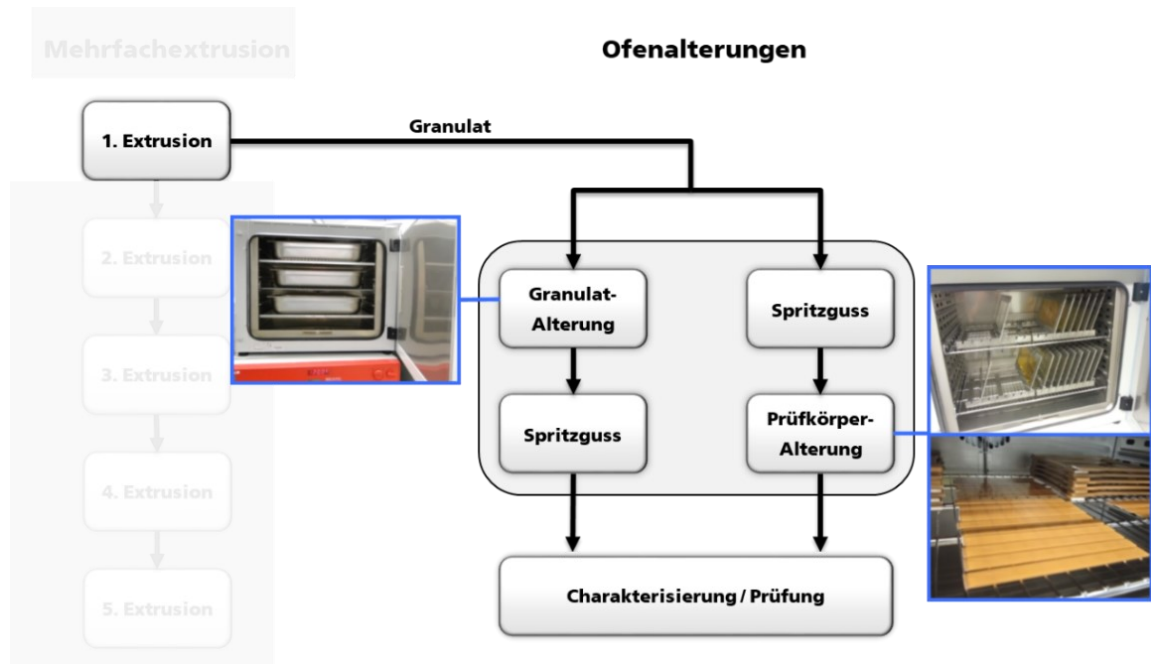
eingesetzt (siehe S. 135). Für die erste Extrusion kam eine Schnecke mit hoher Dispergierwirkung (Additive) und für die darauffolgenden Extrusionsschritte eine weitere mit hoher Förderwirkung zum Einsatz. In gleicher Weise würde es bei einem realen Recyclingprozess ablaufen, um eine übermäßige Schädigung des Polymers aber auch zugesetzter Additive wie Glasfasern zu vermeiden.

Die Dosierung von pulverförmigen Additiven (AO, FSM, Kompatibilisatoren) erfolgte als Gemisch über eine gravimetrische Dosierung. Im Fall eines flüssigen bis wachsartigen Flammschutzmittels (FP 900) wurde eine beheizte, volumetrische Dosierung verwendet. Die Verarbeitungsbedingungen sind in Abschnitt 8.3.1 (S. 134) aufgelistet und richteten sich nach den Verarbeitungsempfehlungen des eingesetzten Polymers und den enthaltenen Flammschutzmitteln.

#### **4.3 Beschleunigte thermisch-oxidative Alterung**

Um Rückschlüsse auf die thermisch-oxidative Beständigkeit der Materialien während der Einsatzperiode zu erhalten, wurden von ausgewählten Modellsystemen beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen nach Schema 4-1 durchgeführt. Durch die erhöhte Temperatur im Umluftofen laufen Alterungs- und Schädigungsprozesse im Kunststoff beschleunigt ab. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das reale Alterungsverhalten durchaus abweichen kann. Oft wird kein linearer Zusammenhang zwischen der Veränderung der Materialeigenschaften und der Temperatur entsprechend des Arrhenius-Ansatzes gefunden, das eine Extrapolation erschwert. Ursache für das nicht-lineare Verhalten sind überlagernde physikalische Alterungsvorgänge sowie in Folge der Temperatur stattfindende Abbauprozesse, welche unter realen Bedingungen bzw. geringeren Temperaturen aus thermodynamischen Gründen nicht aktiviert werden.<sup>[30, S. 91–93]</sup>

Bei der beschleunigten Ofenalterung wurden zwei verschiedene Alterungsszenarien betrachtet, die Prüfkörper-Alterung (PK) und die Granulat-Alterung (GA). Bei der Prüfkörper-Alterung teilkristalliner Polymere gewinnt die physikalische Alterung (Nachkristallisation etc.) an Bedeutung. Im Vergleich dazu werden beim Spritzguss von gealterten Granulaten physikalische Alterungsvorgänge wie beispielweise die Nachkristallisation gelöscht. Weiterhin weisen Granulate ein höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis als Prüfkörper auf und werden bei der Alterung im Umluftofen stärker (thermisch-) oxidativ belastet. Durch den Vergleich beider Alterungsszenarien lassen sich Materialveränderungen aufgrund chemischer und physikalischer Alterungsvorgänge besser voneinander differenzieren.



Schema 4-1: Simulation der Gebrauchsphase durch beschleunigte Alterungsversuche von Granulat und Prüfkörpern (Folien, Zugprüfstäbe, UL94-Prüfkörper).

Die verwendeten Alterungsbedingungen des jeweiligen Modellsystems richteten sich nach der Einsatztemperatur im Gebrauch und sind in Tabelle 8-8 (siehe S. 142) zur entsprechenden Compound-Zusammensetzung aufgelistet. Richtwerte für die Ofentemperatur und Lagerungsdauer wurden aus literaturbekannten Arbeiten entnommen und mussten an das jeweilige Modellsystem gegebenenfalls angepasst werden.<sup>[30, S. 570–572,37]</sup> Um eine Hydrolyse bei PA6, PA66 und PC/ABS-Blend zu vermeiden, wurden die Prüfkörper spritzfrisch und die Granulate vorgetrocknet in den Ofen eingelagert.

#### 4.4 Methoden zu Quantifizierung des Alterungsfortschrittes

Um den Alterungsfortschritt der untersuchten Polymer/Additiv-Zusammensetzungen im jeweiligen Belastungsszenario (Ofenalterung, Mehrfachextrusion) zu bewerten, wurde auf verschiedene Untersuchungsmethoden zurückgegriffen. Nachfolgend werden die wichtigsten Materialeigenschaften vorgestellt und erläutert.

**Visuelles Erscheinungsbild:** Eine der einfachsten Methode den Alterungsfortschritt eines Werkstoffes abzuschätzen gelingt durch die visuelle Beurteilung. Durch Alterungsprozesse

---

können substratspezifisch funktionelle Gruppen als auch Abbauprodukte entstehen, die eine Verfärbung des Materials hervorrufen. Das optische Erscheinungsbild ist dabei ein wichtiges Entscheidungskriterium bei der Auswahl zwischen Rezyklat oder Neuware. Die Vergilbung eines Werkstoffes kann hierbei durch spektrale Farbmessung nach ASTM 313-98 erfasst werden und der „Yellowness Index“ berechnet werden.

**Kristallinität:** Kettenspaltungen führen zu einer Erhöhung der Kettenbeweglichkeit und begünstigen die Kristallitbildung, dass auch als Chemo-Kristallisation bezeichnet wird. Derartige Änderungen führen in der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry) zur Erhöhung der Schmelzenthalpie.<sup>[38]</sup> Der Kristallisationsgrad kann dabei aus dem Quotienten der gemessenen Schmelzenthalpie und der spezifischen Kristallisationsenthalpie einer vollständig kristallinen Probe ( $\Delta H_0$ ) nach Gleichung 8.1 auf Seite 144 berechnet werden. Dagegen wirken sich Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen ungünstig auf das Kristallisationsverhalten aus, da das Zusammenlagern der Kettensegmente erschwert wird.<sup>[29,60]</sup>

**Schmelze-Volumenfließrate:** Chemische Alterungsprozesse können zu einer Schädigung der Polymermatrix und enthaltener Additive führen, worauf rheologische Eigenschaften der Kunststoffschmelze empfindlich reagieren. Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR, engl. Melt Volume Rate) ist definiert als Volumen in  $\text{cm}^3$ , das innerhalb von zehn Minuten bei einer bestimmten Prüftemperatur und Prüfungsgewicht durch eine Normdüse verdrängt wird. Allgemein gilt, dass kürzere Polymerketten in der Schmelze weniger Verschlaufungen bilden und daher eine geringere Viskosität (hoher MVR) aufweisen als langkettige Makromoleküle. Verschlaufungen als auch Vernetzungen behindern das Abgleiten der Polymerketten in der Schmelze und führen zu einem geringen MVR.

**Molekulargewichtsverteilung:** Chemische Alterungsprozesse wie Kettenspaltungen, Verzweigungen als auch Vernetzungsreaktionen beeinflussen die Molekulargewichtsverteilung, welche durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt werden kann. Die Auftrennung der Proben in einzelne Polymerfraktionen erfolgt nach dem hydrodynamischen Volumen, weshalb sie auch als Größenausschluss-Chromatographie (engl. SEC, Size Exclusion Chromatographie) bezeichnet wird. Neben einer Molmassenverteilung lassen sich mit dieser Analysemethode auch Molekulargewichtsmittelwerte bestimmen.<sup>[30, S. 153]</sup>

**Mechanisches Verhalten:** Der Zug-Dehnungsversuch ist ein Standardverfahren zur Bestimmung mechanischer Kenngrößen wie dem Elastizitätsmodul (E), der Zugfestigkeit ( $\sigma$ )

und Bruchdehnung ( $\epsilon_B$ ). Diese Kennwerte dienen zur Orientierung bei der Werkstoffauswahl und werden durch Alterungsprozesse beeinflusst.

In Abbildung 4-2 (links) ist ein typischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf eines teilkristallinen und spröden Polymers gezeigt. Das Verhalten bei geringer Zugbeanspruchung wird hauptsächlich durch die amorphen Bereiche bestimmt, wohingegen bei stärkerer Belastung die kristallinen Bereiche das Verhalten dominieren.<sup>[38]</sup> Der Kurvenverlauf kann in drei Bereiche eingeteilt werden.

Im Bereich I kommt es zu einer homogenen Verformung des gesamten Prüfkörpers, wobei sich Bindungswinkel und -längen der Polymerketten ändern. Nach dem Erreichen der Streckspannung ( $\sigma_y$ ) kommt es zum Einschnüren der Probe, welche zu einer Abnahme des Probenquerschnitts im Bereich II führt. In diesem Kontext nimmt die gemessene Spannung, welche sich aus der gemessenen Zugkraft und der ursprünglichen Querschnittsfläche der Probe berechnet, ab. Auf molekularer Ebene lösen sich bei der plastischen Verformung innerhalb der Deformationszone die gefalteten Ketten von Polymerkristallen ab (siehe Abbildung 4-2, rechts). Dabei kommt es zum Einschnüren und Orientieren der Ketten parallel zur Zugrichtung. Eine weitere Dehnung führt im Bereich III dazu, dass Verschlaufungen verstreckt und erste Bindungsbrüche auftreten.<sup>[43, S. 56–58]</sup>

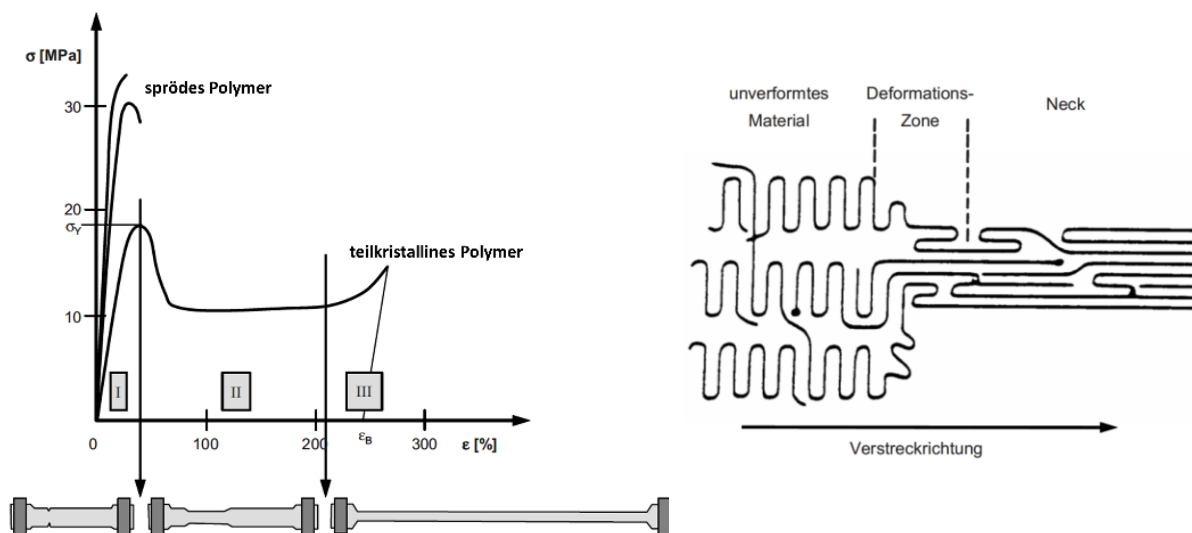


Abbildung 4-2: Spannungs-Dehnungs-Kurven eines teilkristallinen Thermoplasts und schematische Darstellung der Probe zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Versuchsablaufs (links). Rechts: Verformungsmodell nach Petermann.<sup>[43, S. 35–56]</sup>

Sowohl die physikalische als auch die chemische Struktur eines Kunststoffes, welche auch durch Alterungsprozesse beeinflusst werden, haben einen signifikanten Einfluss auf das mechanische

---

Verhalten eines Werkstoffes. Die Dehnbarkeit vergrößert sich dabei mit dem Anstieg der Molekulargewichte, da längere Polymerketten bei angelegter Zugbeanspruchung eine längere Abgleitstrecke aufweisen. Zu hohe Molekulargewichte führen jedoch dazu, dass weniger Ketten voneinander abgleiten können. Infolgedessen steigen die Reibung und die übertragene Kraft, wodurch die Festigkeit des Werkstoffes zunimmt. Zugleich treten vermehrt Kettenbrüche auf, welche zu einer Verringerung der Bruchdehnung führen.<sup>[13]</sup> Beim Unterschreiten eines kritischen Molekulargewichtes nimmt die Bruchdehnung rapide ab.<sup>[30, S. 30–31]</sup> Auch intermolekulare Vernetzungen führen zu einer Verminderung der Dehnbarkeit des Materials. Kristallisation als auch Wasserstoff-Brückenbindungen stellen ebenfalls (physikalische) Vernetzungspunkte dar, die oberhalb der Schmelz- und Fließtemperatur aufgehoben werden.<sup>[13]</sup>

**Oxidations-Induktionszeit:** Die Oxidationsstabilität von Polyolefinen in Alt- und Neukunststoffen kann durch Messung der Oxidations-Induktionszeit OIT (engl. Oxidation Induction Time) bestimmt werden. Bei der statischen OIT handelt es sich um eine DSC-Methode unter genormten Messablauf (ISO 11357-6), bei der eine Kunststoffprobe oberhalb ihres Schmelzpunktes unter isothermen Bedingungen unter sauerstoffhaltiger Prüfgasatmosphäre (hier Luft) thermisch-oxidativ belastet wird. Dabei werden die Stabilisatoren zeitabhängig verbraucht, bis eine schlagartige Oxidation der Probenoberfläche stattfindet. Weniger stabilisierte Materialien oxidieren früher und weisen geringe OITs auf. Die Methode eignet sich insbesondere für vergleichende Messungen innerhalb eines Stabilisatorsystems. Allerdings ist die Linearität der OIT auf den Beitrag phenolstabilsierter Polyolefinsysteme, also Wärmestabilisatoren beschränkt, die für gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 180 °C und 220 °C bestimmt werden. Sterisch gehinderte Aminstabilisatoren (HAS) leisten keinen Beitrag zur OIT, obwohl sie ausgezeichnete Langzeitstabilisatoren sind.<sup>[37]</sup> Im Vergleich zu beschleunigten Alterungsversuchen, bei der eine Festphasenoxidation stattfindet, erfolgt bei der OIT die Oxidation in der Schmelze. Letztere bietet daher die Grundlage für eine Korrelation zur Stabilität bei der Schmelzverarbeitung von Kunststoffen wie Extrusion und Spritzguss herzustellen.

## 4.5 Brennbarkeitsprüfungen

Brandprüfungen von Kunststoffteilen und -baugruppen sind notwendig, um die sicherheitstechnischen Vorgaben anwendungsspezifischer Bereiche zu erfüllen. Für Anwendungen im Bereich der Elektrik/Elektronik (E+E) zählt die UL94-Brandprüfung als standardisiertes Prüfverfahren.

#### 4.6 Vertikale Brennbarkeitsprüfung UL 94V

Dabei wird ein vertikal angeordneter UL94-Normprüfkörper an einer Halterung befestigt und mit einer definierten Kleinbrennerflamme (50 Watt, 20 mm Flammhöhe) zwei Mal für zehn Sekunden in einem bestimmten Winkel ( $0^\circ$  oder  $20^\circ$ ) und Abstand zur Probenunterkante beflammt. Nach dem Erlöschen des Prüfkörpers wird dieser unmittelbar danach ein zweites Mal beflammt. Gemessen wird die Nachbrennzeit nach der ersten ( $t_1$ ) und zweiten ( $t_2$ ) Beflammung nach dem Entfernen der Brennerflamme. Die Einstufung in die Brennbarkeitsklasse erfolgt nach den Kriterien der UL94-Vorgaben in Tabelle 4-2 (UL, Underwriters Laboratories). Die Einstufungen erfolgen anhand der Nachbrennzeiten und dem Tropfenverhalten.

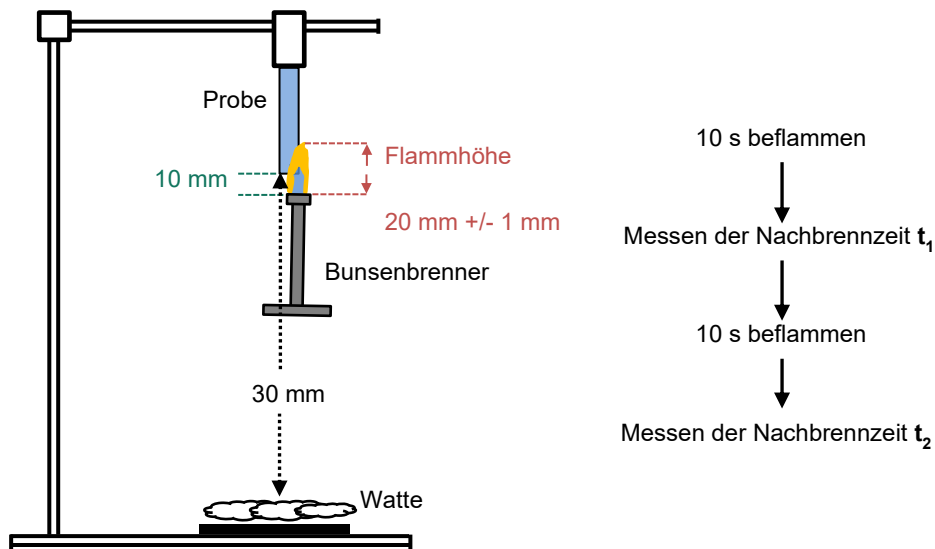


Abbildung 4-3: Versuchsaufbau für die vertikale Brennbarkeitsprüfung UL 94 und Erreichen der Klassifizierungen V-0, V-1, V-2.

Tabelle 4-2: Definitionen der UL94-Klassifizierungen bei der Vertikalbrandprüfung nach DIN EN 60695-11-10.

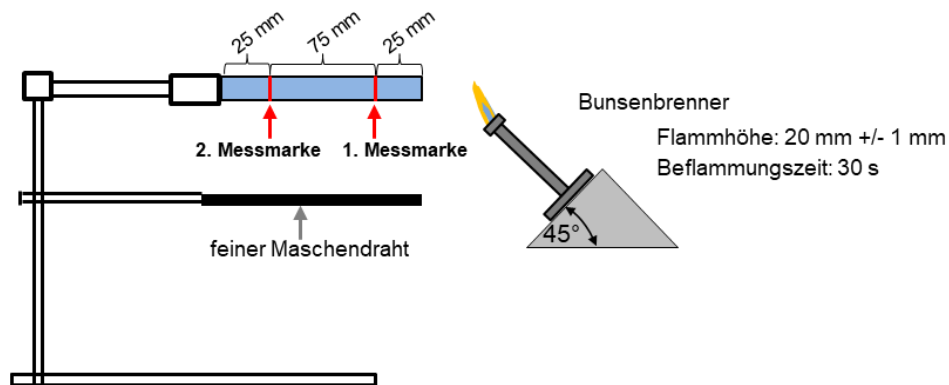
Vertikalbrandprüfung nach UL94	Brennbarkeitsklassen			
	V-0	V-1	V-2	n.b.
Nachbrennzeit nach jeder Beflammung ( $t_1 / t_2$ ) / s	$\leq 10$	$\leq 30$	$\leq 30$	$\geq 30$
Summe aller Nachbrennzeiten / s (10 Beflammungen)	$\leq 50$	$\leq 250$	$\leq 250$	$\geq 250$
Nachbrennzeit und Nachglühen der Proben nach der zweiten Beflammung (s)	$\leq 30$	$\leq 60$	$\leq 60$	$\geq 60$
Entzündung der Baumwollwatte durch brennendes Abtropfen	nein	nein	ja	ja/nein
Abbrand bis zur Halteklammer	nein	nein	nein	ja

\*n.b. = nicht bestanden



## 4.7 Horizontale Brennbarkeitsprüfung UL 94 HB

Ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung der Flammwidrigkeit kabelspezifischer Formulierungen (PE/ATH etc.) ist die horizontale Brandprüfung nach UL94. Dabei wird ein UL94-Normprüfkörper horizontal befestigt und 30 s nach Schema 4-2 beflammt. Für das Erreichen der Brennbarkeitsklasse „HB“ darf abhängig von der Prüfkörperdicke eine bestimmte Brenngeschwindigkeit nicht überschritten werden (vgl. Tabelle 4-3).



Schema 4-2: Versuchsaufbau für horizontale Brennbarkeitsprüfung UL94 und Erreichen der Klassifizierung HB.<sup>[61]</sup>

Tabelle 4-3: Definitionen der UL94-Klassifizierungen bei der Horizontalbrandprüfung nach DIN EN 60695-11-10.

Horizontale Brandprüfung nach UL94		
Probendicke	Benötigte Zeit für 75 mm Messstrecke	Brennbarkeitsklasse
beliebig, Probe verlischt vor 100 mm-Marke	—	HB
3 – 13 mm	≤ 40 s	HB
< 3 mm	≤ 75 s	HB

\*n.b. = nicht bestanden

## 4.8 Brennbarkeitsprüfung von Folien nach DIN 4102-1 B2

Das Brandverhalten der flammgeschützten und 150  $\mu\text{m}$  dicken PP-Folien wurde nach DIN 4102-1 B2 von 1998 durchgeführt. Baustoffe der Klasse B2 sind normal entflammbar. Diese Brandprüfung stellt die Beanspruchung durch eine kleine, definierte Flamme (Streichholzflamme) dar. Die Prüfung bei einer Kantenbeflammung gilt als bestanden, wenn keiner der 5 Proben die Flammspitze der Messmarke vor Ende der 20 Sekunde erreicht.

**Kantenbeflammung**  
Probe: 90 x 190 mm (Breite x Länge)

**Beflammungsdauer: 15 s**

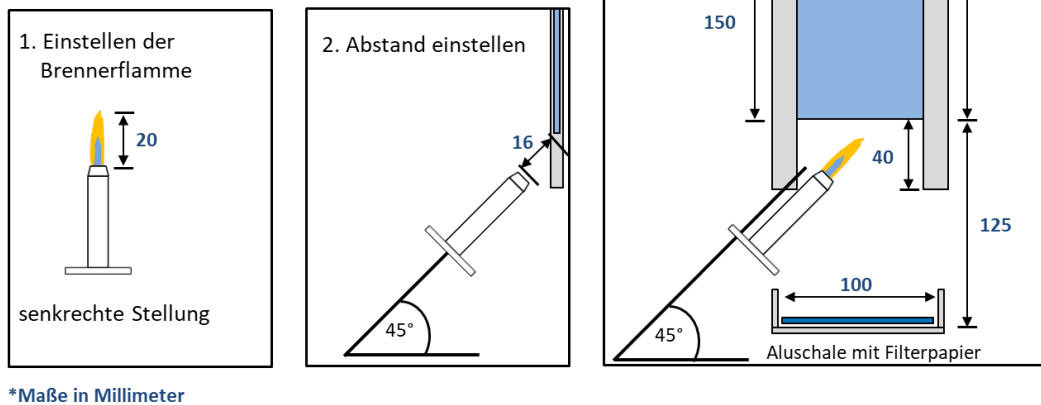


Abbildung 4-4: Brandprüfung nach DIN 4102-1 B2 (1998) von dünnen PP-Folien.

## 4.9 Vorbehandlung der Proben

**Zugprüfstäbe** wurden direkt nach dem Spritzgussprozess in einem aluminiumverstärkten Kunststoffbeutel vakuumiert und in „spritzgetrocknetem“ Zustand geprüft. Gleiches gilt auch für die entnommenen Zugprüfkörper aus den beschleunigten Alterungsversuchen, wobei diese bereits Feuchte aus der erwärmten Luft des Ofeninnenraums aufgenommen haben und sich Materialspannungen durch den Temperprozess oberhalb der Glastemperatur  $T_g$  abbauen konnten. Neben der Zeitersparnis können Feuchtigkeitseinflüsse auf die mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Dies erlaubt neben der Zeitersparnis zuverlässigere Aussagen über das Entstehen von Abbauprodukten, das Vorhandensein verarbeitungsbedingter Materialspannungen sowie Rückschlüsse auf Vernetzungen und Fragmentierungen der Polymerketten. Vor der eigentlichen Prüfung wurden die verpackten Zugprüfkörper mindestens vier Stunden bei 23 °C gelagert, wodurch eine definierte Ausgangssituation gewährleistet werden konnte.

**UL94-Prüfkörper** auf Basis von PA6, PA66 und des PC/ABS-Blends wurden >48 Stunden unter Normklimabedingungen (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) konditioniert. Alle Proben auf Polyolefinbasis (PE, PP) wurden unkonditioniert geprüft, da hierbei kein Einfluss durch Feuchte zu erwarten war.

---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

Entsprechend der Zielsetzung gliedert sich dieser Teil der Arbeit in drei Kapitel, welche in die zu untersuchenden Modellsysteme substratspezifisch nach Polyolefinen (PP, PE), einem PC/ABS-Blend und Polyamiden (PA6, PA66) aufteilt sind. Für jedes Modellsystem werden zuerst die Ergebnisse der Mehrfachextrusion und danach die der beschleunigten Alterungsversuche vorgestellt. Letztere werden wie bereits erwähnt nur von ausgewählten Modell-Formulierungen durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Formulierungen werden in dieser Arbeit in Masseprozent bezogen auf den Compound angegeben.

### 5.1 Normierung der Materialkennwerte

Um einen sinnvollen Vergleich der unterschiedlichen Formulierungen im jeweiligen Alterungsszenario (Mehrfachextrusion, Ofenalterung) zu ermöglichen, werden die ermittelten Materialkennwerte auf das Primärmaterial der ersten Extrusionsstufe normiert, das der Neuware entspricht. Eine relative Kennwertänderung von 50 % wird als Grenzwert für die Materialversprödung definiert, welcher auch in der Literatur bei mechanischen Prüfungen angenommen wird.<sup>[17]</sup> Die gemessenen Absolutwerte sind für jedes Modellsystem im Anhang in Abschnitt 10.1 auf Seite 163 aufgelistet.

$$X [\%] = \frac{Y [MPa]}{Z [MPa]} \quad \text{Gl. 5-1}$$

X= Erhalt des Materialkennwertes

Y= Absolutwert

Z= Absolutwert der Neuware (1. Extrusion)

## 5.2 Untersuchungen an halogenfrei flammgeschützten Polyolefinen

In diesem Kapitel werden Formulierungen auf Basis von Polypropylen (PP) und linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE, engl. Linear Low Density Polyethylene) untersucht, welche in Kabeln, Folien sowie Produkten der Elektrik/Elektronik eingesetzt werden.

### 5.2.1 Untersuchungen von LLDPE/ATH für die Anwendung in Kabeln

Für die Untersuchungen zum werkstofflichen Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kabelformulierungen werden zwei verschiedene LLDPE-Typen (PE I, PE II) eingesetzt. Kennzeichnend für LLDPE ist ein linearer Aufbau der Hauptkette sowie die Anwesenheit von Kurzkettenverzweigungen. Diese Verzweigungen werden durch Copolymerisation von Ethen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen generiert. Bei PE I handelt es sich um ein Copolymerisat aus Ethylen und 1-Hexen und bei PE II um Ethylen und 1-Buten.

PE I wird mit 60 % Aluminiumtrihydroxid (ATH, Apyral® 40CD) flammwidrig ausgerüstet. Der hohe Anteil an ATH ist erforderlich, um eine V-0-Klassifizierung nach UL94 zu erreichen. PE II enthält 62 % ATH sowie 3 % eines organo-modifizierten Sepioliths (ADINS® Clay 80 T). Es handelt sich bei einem Sepiolithen um ein Tonmineral aus der Gruppe der Silikate, welche eine Faserstruktur aufweisen.<sup>[62, S. 64–65]</sup> Die flammhemmende Wirkung von Sepiolithen ist bereits aus der Literatur bekannt.<sup>[63,64]</sup> Deren Zusatz fördert die Verkohlung und verbessert die Bildung einer Barrierschicht gegen Wärme und leichtflüchtiger Bestandteile bei der Verbrennung und schützt das Polymer vor weiterer Brandausbreitung.<sup>[65, S. 183–185]</sup> Da Polyethylen unpolar ist und ATH polar, wird jeweils 5 % eines Kompatibilisators (Compoline® CO/LL) zugesetzt, welcher die Haftung an den Phasengrenzen nach Abbildung 5-1 erhöht. Es handelt sich hierbei um ein mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes (MAH, 0,5 % bis 1,0 %) Polyethylen, welches sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Dispergierung des Flammenschutzmittels verbessert. Während der Compoundierung reagieren die polaren funktionellen Gruppen des anorganischen Flammenschutzmittels ATH mit den MAH-Gruppen des Phasenvermittlers.<sup>[65, S. 112]</sup>

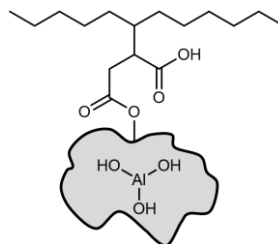


Abbildung 5-1: Wechselwirkung zwischen ATH-Partikeln und dem Maleinsäureanhydrid geproften Polyethylen (PE-g-MAH) an der Phasengrenzfläche.<sup>[65, S. 112]</sup>

### 5.2.1.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

Für beide Kabelformulierungen PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith wurde eine gängige Verarbeitungstemperatur von 165 °C gewählt.

In Abbildung 5-2 ist der Yellowness Index (a) in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe gezeigt. Dieser wird an 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern nach der ersten, dritten und fünften Extrusionsstufe bestimmt, welche in (b) abgebildet sind. Bei PE I/ATH nimmt der Yellowness Index (a) mit steigender Anzahl an Extrusionen zu und korreliert mit der Verfärbung der Prüfkörper (b). Bei PE II/ATH/Sepiolith begründet sich die braune Farbe nach der ersten Extrusion durch die Eigenfarbe des Sepioliths. Mit steigender Anzahl an Verarbeitungsschritten verfärben sich die Prüfkörper dunkler. Der Yellowness Index bleibt im Vergleich zu PE I/ATH nach der dritten Extrusion auf dem gleichen Niveau. Die zunehmende Verdunklung bei PE II/ATH/Sepiolith führt hierbei zur Überlagerung der Vergilbung, weshalb der Yellowness Index nicht weiter ansteigt.

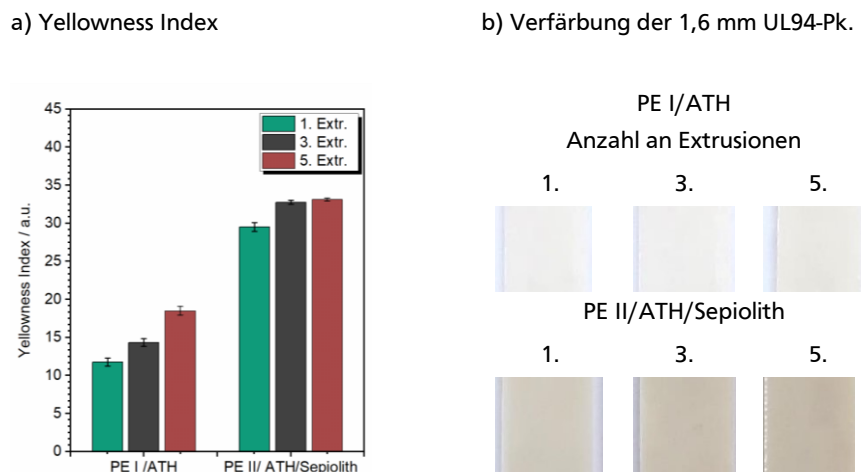
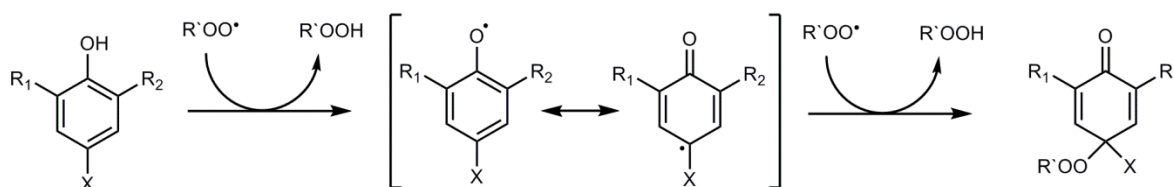


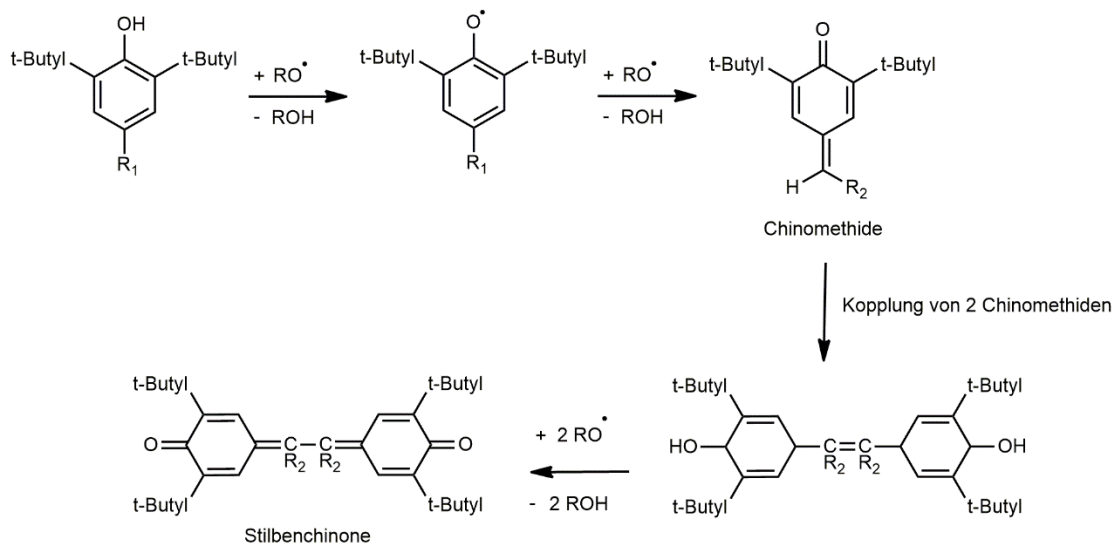
Abbildung 5-2: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Yellowness Index (a) und Verfärbung der 1,6 mm UL94-Prüfkörpern. Formulierung: PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

Verfärbungen im Material sind auf die Entstehung chromophorer Gruppen zurückzuführen. Ein unerwünschter Nebeneffekt bei der Abfangreaktion von Peroxyradikalen (vgl. Schema 5-1) mit phenolischen Antioxidantien ist die Bildung konjugierter Doppelbindungen, die zu Materialverfärbungen führen. Peroxycyclohexadione und konjugierte Chinomethide zählen hierbei zu den gebildeten Strukturen. Neben einer Vergilbung des Materials kann ebenso eine gelb bis orange Färbung durch Stilbenchinon (b) auftreten.<sup>[66]</sup> Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Phosphite, die klassischerweise als Prozessstabilisatoren zugesetzt werden, das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem der Chinone stören und so die Verfärbung reduzieren.<sup>[67]</sup>

Auch bei Polypropylen/ 62 % Magnesiumhydroxid (MDH) führt der Zusatz eines sterisch gehinderten Phenols (Irganox® 1010) bereits beim Compoundierprozess (200 °C) zu einer Materialverfärbung. Durch FTIR und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR wurde belegt, dass es zu einer Reaktion zwischen dem Metallhydroxid und dem sterisch gehinderten Phenol kommt. Ferner wird eine Braunfärbung hervorgerufen, wenn MDH mit dem sterisch gehinderten Phenol gemischt und anschließend für 1 h bei 210°C temperiert wird. Die stattgefundenene Reaktion wurde ebenfalls durch  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR bestätigt. Gebildete chinoide Strukturen werden als Begründung für die Verfärbung angeführt.<sup>[68]</sup> Auch Füllstoffe wie Talkum ( $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ ), die über freie Hydroxyl-Gruppen verfügen, können durch Sorption mit phenolischen Stabilisatoren in Wechselwirkung treten.<sup>[30, S. 64]</sup> Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass dies für ATH (Vergilbung) ferner aber auch für den Sepiolithen (Verdunklung) zutrifft.



Schema 5-1: Wirkungsmechanismen phenolischer Antioxidantien mit Peroxyradikalen.<sup>[69]</sup>



Schema 5-2: Oxidation phenolischer Antioxidantien als unerwünschte Nebenreaktion, wodurch chinoide Systeme gebildet werden, die zu Verfärbungen führen.<sup>[70,71]</sup>

---

Tendenziell wird für LLDPE bei einer Extrusionstemperatur  $<220\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Molekulargewichtserhöhung durch Kettenverzweigung und -vernetzung erwartet.<sup>[10]</sup> Ob dies in der Praxis tatsächlich eintritt, hängt jedoch von den vorliegenden Randbedingungen wie beispielsweise der mechanischen Belastung bei der Verarbeitung (Scherung, Dehnung) ab.<sup>[30, S. 349–352]</sup> Rückschlüsse über eine Änderung des molekularen Aufbaus lassen sich leicht über die Schmelze-Volumenfließrate (MVR, engl. Melt Volume Rate) identifizieren. Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, wird die Erhöhung des MVR-Wertes durch kürzere Polymerketten hervorgerufen. Während der MVR-Messung treten hierbei weniger Verschlaufungen auf, wodurch die Makromoleküle leichter voneinander abgleiten.

In Abbildung 5-3 ist der Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate und der Oxidations-Induktionszeit (OIT, engl. Oxidation Induction Time) in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe dargestellt. Die gemessenen Absolutwerte der Schmelze-Volumenfließrate sind in blau aufgeführt. Bei PE I/ATH gibt es keinerlei Indizien, welche für eine Degradation der Polymermatrix sprechen. Der MVR bleibt nach fünf Extrusionen auf dem gleichen Kennwertniveau. Im Gegensatz dazu weist der kontinuierliche Anstieg der MVR-Werte bei PE II/ATH/Sepiolith auf einen geringfügigen Kettenabbau hin (vgl. Abbildung 5-3, a), welcher mit den signifikant geringeren OIT-Werten (b) korreliert. Durch die Bestimmung der OIT lässt sich die Oxidationsstabilität einer Schmelze abschätzen. Je geringer dieser Kennwert ist, desto anfälliger ist die Polymerschmelze gegenüber Alterungsvorgängen. Die OIT-Werte beider Basispolymere (PE I, PE II) liegen in einem Bereich  $<5\text{ min}$ . Bereits nach der ersten Extrusion unterscheiden sich beide Formulierungen signifikant. Während die OIT von PE I/ATH  $\sim 50\text{ min}$  beträgt, weist PE II/ATH/Sepiolith eine deutlich geringere OIT von  $\sim 5\text{ min}$  auf. Die Standardabweichung der OIT-Werte entspricht  $\pm 1\text{ Minute}$ .

N. S. Allen et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Füllstoffe auf das Alterungsverhalten von Polyolefinen. Neben Ruß und Titandioxid wurden auch silikatbasierte Füllstoffe in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 % eingearbeitet. Um den Alterungsfortschritt bei den beschleunigten Alterungsversuchen zu prüfen, wurde der Carbonylindex bestimmt. Ferner wurden auch die Stabilisatoren in Kombination mit Silikat enthaltenen Materialien mittels mikrokolorimetrischer Messungen analysiert. Es stellte sich heraus, dass das Zusammenspiel von Füllstoffen, Additiven und dem Polymer sich massiv auf das Alterungsverhalten auswirkte und von mehreren Faktoren abhängig war: Der Oberfläche und dem Porenvolumen des Füllstoffes sowie der Oberflächenaktivität welche unter anderem durch funktionelle Gruppen beeinflusst wurden. Daneben spielte auch die Hydrophilie des Füllstoffes sowie die Wechselwirkung zwischen Polymer/Füllstoff sowie zwischen Additiven/Füllstoffe eine entscheidende Rolle.<sup>[39]</sup> Es ist daher anzunehmen, dass die geringen OIT-Werte durch den

---

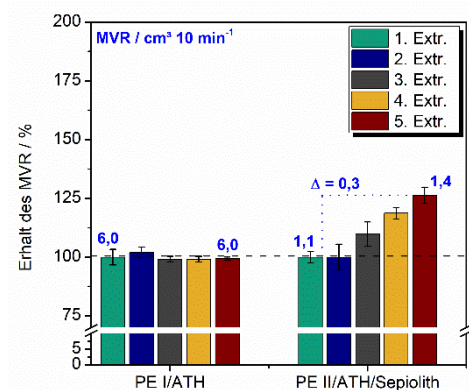
Zusatz des Sepioliths verursacht werden. Da der Sepiolith mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Mg}_8[(\text{OH})_2|\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2 \cdot (4+8) \text{H}_2\text{O}$  durch freie Hydroxylgruppen einen polaren Charakter aufweist, ist eine Interaktion mit dem Stabilisator möglich. Infolgedessen stehen die freien phenolischen Gruppen des Stabilisators zum Abfangen der Radikale in der Polymermatrix nicht weiter zur Verfügung und die OIT nimmt ab.

Die gleiche Vermutung wird von S. Cheng et al. angeführt, welche beschleunigte Alterungsversuche an einem MDPE/Bentonit (MDPE = engl. Medium Density Polyethylene) bei 85 °C unter thermisch-oxidativen Bedingungen durchführten. Der Bentonit (Nanocor® I-44, = 60 % Bentonit und 40 % eines Amins) wurde wie der Sepiolith mit 3 % zugesetzt, verfügte allerdings über eine Modifizierung der Oberfläche mit Ammoniumendgruppen.<sup>[72]</sup> Sie stellten fest, dass der Bentonit zu einer Abweichung der OIT im Bulk und der Oberfläche führte, welche bei der Referenzprobe ohne Bentonit nicht auftrat. Nach 210 Tagen Lagerungsdauer wurde eine OIT im Bulk von 18 min bestimmt, wohingegen die OIT an der Oberfläche mit <5 min drastisch reduziert war.<sup>[73]</sup> Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei einem nicht näher beschriebenen Sepiolith in LLDPE/ 60 % Magnesiumdihydroxid (MDH). Der Sepiolith wurde hierbei in einem Konzentrationsbereich von 5–15% betrachtet. Die OIT-Werte lagen hierbei alle in einem Bereich <10 min und zeigten daher eine vergleichbar geringe Oxidationsstabilität.<sup>[63]</sup>

Neben der Wechselwirkung zwischen Flammenschutzmittel und Stabilisator gibt es einen weiteren Aspekt, welcher zur Erhöhung der Schmelze-Volumenfließrate bei PE II/ATH/Sepiolith führen kann. Kleinere Partikelgrößen (ATH) in der PE-Matrix reduzieren die Schmelzviskosität.<sup>[74]</sup> Bedingt durch die mechanischen Belastungen bei der Extrusion wirken Scherkräfte nicht nur auf die Polymermatrix, sondern auch auf die ATH-Partikel, wodurch Einfluss auf die Dispergierung und Partikelgrößenverteilung genommen wird. Es ist möglich, dass beide genannten Effekte gleichzeitig auftreten und sich daher überlagern. Im Gegensatz dazu lässt sich der Effekt von einer kleineren Partikelgrößenverteilung bei PE I/ATH ausschließen, da der MVR nach fünf Extrusionen konstant bleibt.



a) Erhalt des MVR



b) OIT-Werte

Extr.	OIT <sub>230 °C, Luft</sub> / min	
	PE I/ATH	PE II/ATH/Sepiolith
1.	50 ± 4	3 ± 1
3.	27 ± 4	5 ± 1
5.	17 ± 1	6 ± 1

Abbildung 5-3: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate (a) und der Oxidations-Induktions-Zeit (b) der Formulierung PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

Bei ungefüllten Polyolefinen (PE, PP) lässt sich eine Änderung der schmelzrheologischen Eigenschaften sehr gut mit dem Zug-Dehnungsverhalten korrelieren.<sup>[10]</sup> In Abbildung 5-9 ist der Erhalt der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung dargestellt. Die Extrudate werden hierfür dreimal in einem Knetter aufgeschmolzen, in einer Walze zu Walzfellern verarbeitet und zu Platten gepresst. Aus den Platten werden wiederum kleine Zugprüfkörper ausgestanzt, die hinsichtlich ihres Zug-Dehnungsverhaltens charakterisiert werden. Bei den reinen LLDPE-Typen werden Bruchdehnungen >500% erwartet. Nach der ersten Extrusion beträgt die Bruchdehnung für PE I/ATH 132 % und 109 % für PE II/ATH/Sepiolith. Es ist bekannt, dass mineralische Additive das Abgleiten der Polymerketten erschweren und die Bruchdehnung signifikant reduzieren.<sup>[53]</sup> Dieser Effekt wird durch die hohen ATH-Anteile  $\geq 60$  % in beiden Kompositionen verstärkt.

Interessanterweise wird durch vergleichende Betrachtung beider Kompositionen deutlich, dass die wiederholte Verarbeitung zu einer Erhöhung der Bruchdehnung um 20-25 % relativ zum Primärmaterial (1. Extrusion) führt. Aufgrund der Streubreite sind dagegen nur bedingt Aussagen über das Verhalten der Zugfestigkeit möglich, welche im Mittel konstant bleiben.

Der Einfluss verschiedener ATH-Typen in Kombination mit unterschiedlichen Dispergiermitteln in LLDPE wurde bereits in einer anderen Arbeit untersucht. Man stellte fest, dass tendenziell mit sinkender Partikelgröße die Zugfestigkeit und Bruchdehnung zunimmt. Die eingesetzten ATH-Typen unterschieden sich in der Partikelgrößenverteilung sowie Partikelform. Durch den Zusatz von strukturell unterschiedlichen Dispergiermitteln gelang es, die mechanischen Kennwerte Zugfestigkeit und Bruchdehnung signifikant zu verbessern.<sup>[74]</sup> Übertragen auf die

hier untersuchten Formulierungen lässt sich festhalten, dass die Mehrfachextrusion eine ähnliche Wirkung wie ein Dispergiermittel erzielt und die mechanischen Kennwerte verbessert. Es wird davon ausgegangen, dass wiederholte Verarbeitung zu einer verbesserten Dispergierung der ATH-Partikel führt, wie es für andere Modellformulierungen durch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und Raman-Mikroskop (Kapitel 5.2.3.1, 5.4.2.1) belegt werden kann. Dabei kommt es zu einer dauerhaften interpartikulären Anbindung von PE-g-MAH an die ATH-Partikel, welche bereits in Abbildung 5-1 vorgestellt wurde.

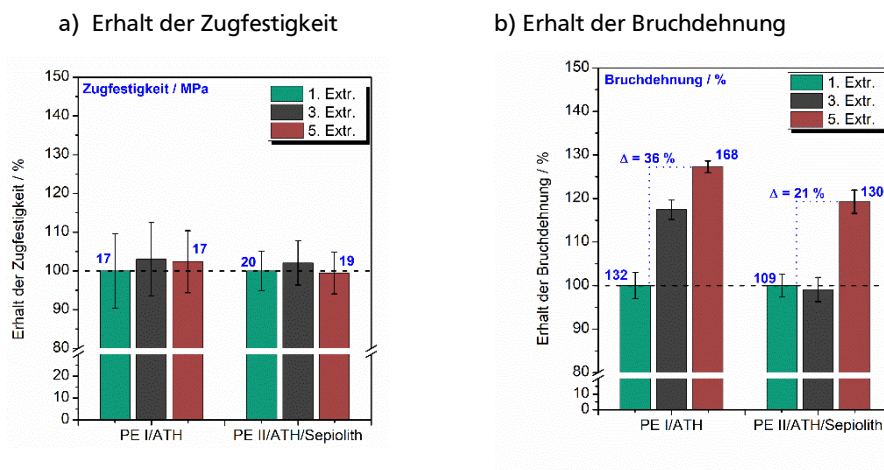


Abbildung 5-4: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

Um den Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Wasseraufnahme zu untersuchen, werden wie in Kapitel 8.8.2 erläutert Wasserlagerungen von kleinen Zugprüfstäben durchgeführt. Mit zunehmender Anzahl an Extrusionsschritten nehmen PE I/ATH als auch PE II/ATH/Sepiolith mehr Wasser auf (vgl. Tabelle 5-1), das grundsätzlich zu schlechteren Isolationseigenschaften führt.<sup>[75]</sup> Ursachen, welche die Wasseraufnahme begünstigen, liegen in der hydrophilen Eigenschaft von ATH sowie der Bildung von Abbauprodukten (LLDPE). Die Akkumulation von Oxidationsprodukten fördert hierbei den polaren Charakter der Polymermatrix und somit die Wasseraufnahme.<sup>[75]</sup> Perthué et al. untersuchten den Zusammenhang zwischen Wasserzunahme und Verlust der Isolationseigenschaften in LLDPE-Kabelformulierungen, wobei zwei ATH-Typen mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen eingesetzt wurden, Apyral® 40CD ( $D_{50}=1,3\text{ }\mu\text{m}$ ) und Apyral® 200SM ( $D_{50}=0,4\text{ }\mu\text{m}$ ). Es stellte sich heraus, dass kleinere Partikelgrößen aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche mehr Wasser aufnehmen. Weiterhin wird die Wasseraufnahme durch die Bildung von Interphasen begünstigt, welche mit AFM-Spitzenkraftanalyse identifiziert wurden.<sup>[76]</sup> Interphasen

resultieren aus der Wechselwirkung zwischen Flammenschutzmittel (ATH) und Polymermatrix und weisen andere Eigenschaften wie die Einzelkomponenten auf.<sup>[77]</sup> Ausgehend davon, dass durch die mechanischen Belastungen bei der Mehrfachextrusion kleinere ATH-Partikel gebildet werden, lässt sich eine plausible Erklärung für die zunehmende Wasseraufnahme finden. Steigt die Anzahl kleinerer ATH-Partikel in der Polymermatrix, erhöht sich auch das Oberflächen/Volumenverhältnis der Feststoffpartikel insgesamt, wodurch mehr Wasser adsorbiert wird. Der Durchgangswiderstand ( $\rho_D$ ) als Parameter für die Isolationseigenschaften nimmt erwartungsgemäß zu, ist aber aufgrund der geringfügigen Erhöhung als unkritisch anzusehen. Der Sauerstoffindex (LOI) als weitere kabelspezifische Prüfungen bleibt auch nach der fünften Extrusion konstant. Die in der Literatur angeführte Verringerung des LOI-Wertes aufgrund kleinerer Partikelgrößen wird nicht gefunden.<sup>[74]</sup>

Tabelle 5-1: Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Wasseraufnahme (bei 70 °C), den Durchgangswiderstand und LOI von PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

	PE I/ATH			PE II/ATH/Sepiolith		
Extrusion	1.	3.	5.	1.	3.	5.
Wasseraufnahme 336 h, 70 °C / %	0,147	0,204	0,234	0,459	0,503	0,517
$\rho_D / \Omega \cdot \text{cm}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	$8,0 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-15}$
LOI / %O <sub>2</sub>	34,9	35,6	35,6	36,4	37,2	37,5

$\rho_D$ = Durchgangswiderstand, (PE I/ATH bei 100 V, PE/ATH/Sepiolith bei 500 V)

Bei der vertikalen und horizontalen Brandprüfung nach UL94 bleibt die Flammwidrigkeit ebenfalls erhalten. Die Ergebnisse der horizontalen Beflammung (HB) sind in Tabelle 10-3 auf Seite 164 aufgelistet. Bei der UL94-Brandprüfung (HB) erlöschen die Proben PE I/ATH während und bei PE II/ATH/Sepiolith noch vor dem Erreichen der Messstrecke, wobei die Beflammungsdauer 30 s beträgt. Aufgrund der hohen Flammwidrigkeit beider Formulierungen wird ergänzend eine vertikale Brandprüfung nach UL94 durchgeführt (Tabelle 10-4), welche eine deutlich anspruchsvollere Brandprüfung als UL94 HB darstellt. UL94-Prüfkörper mit einer Dicke von 1,6 mm brennen erwartungsgemäß bis zur Halterung ab und erreichen die Vorgaben der Brandprüfung UL94 V nicht. Im Vergleich dazu zeigen 3,2 mm dicke UL94-Prüfkörper eine ausgesprochen hohe Flammwidrigkeit. Nach fünf Extrusionen erreichen beide PE-Formulierungen die bestmögliche Klassifizierung (V-0, siehe Tabelle 10-4, S. 164).

Bei der Brandprüfung mit dem Cone-Kalorimeter wird ebenfalls kein negativer Einfluss durch die wiederholte Verarbeitung gefunden (vgl. Tabelle 5-2). In diesem Kontext ist in Abbildung 5-5 der zeitliche Verlauf der Wärmefreisetzungsrate HRR (engl. Heat Release Rate) aufgetragen, welcher für beide Formulierungen näherungsweise konstant bleibt. Auch bei der

visuellen Betrachtung der Cone-Rückstände und des Masseverlusts wird keine Abhängigkeit von der Mehrfachextrusion gefunden. Betrachtet man die Wärmefreisetzungsrate (PHRR) und den MARHE-Wert in Tabelle 5-2 nach der ersten Extrusionsstufe, so fällt auf, dass die Formulierung welche den Sepiolith enthält, einen signifikant geringen Kennwert aufweist. Dieses Resultat ist auf die flammhemmende Wirkung des Sepioliths (Verkohlung, verbesserte Krustenbildung) zurückzuführen, auf die bereits zu Beginn des Kapitels hingewiesen wurde. Nach der fünften Extrusionsstufe bleiben diese Kennwerte annähernd konstant.

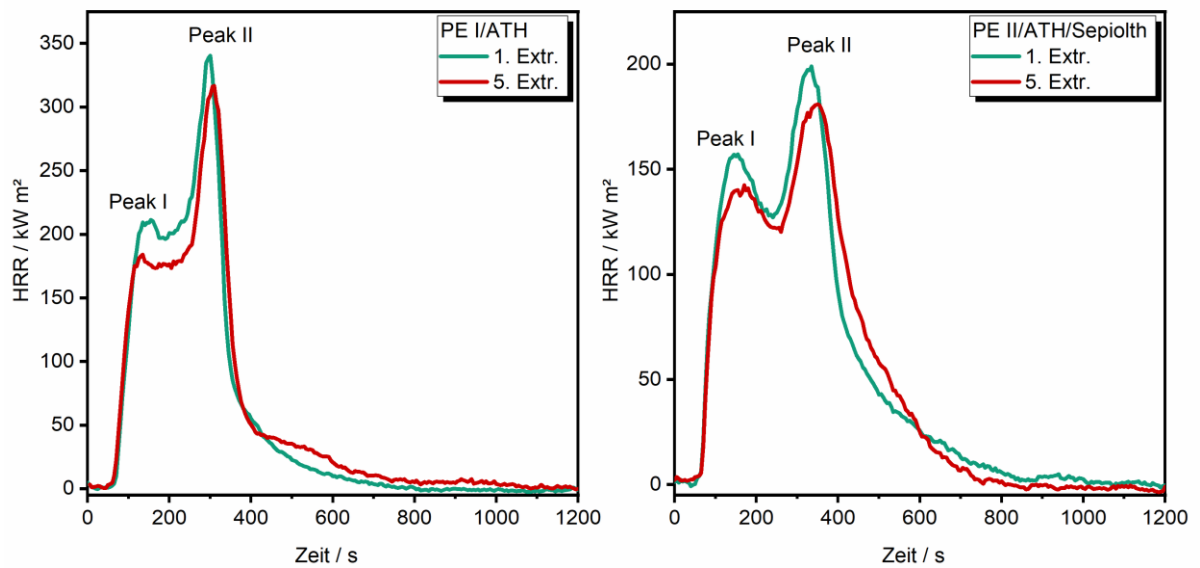


Abbildung 5-5: Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Wärmefreisetzungsrate HRR (engl., Heat Release Rate) von PE I/ATH (links) und PE II/ATH/Sepiolith (rechts).

Tabelle 5-2: Einfluss der Mehrfachextrusion auf das Brandverhalten bei der Cone-Kalorimetrie von PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

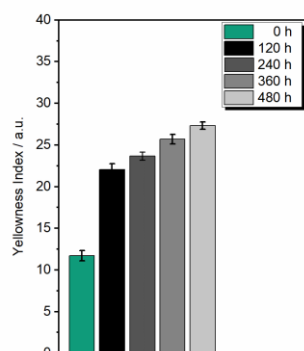
Formulierung:	PE I/ATH		PE II/ATH/Sepiolith	
Extrusionsstufe:	1.	5.	1.	5.
peak heat release rate (PHRR) / kW · m <sup>-2</sup>	348,4	318,9	201,0	186,3
MARHE / kW · m <sup>-2</sup>	166,5	154,6	119,9	114,1
total heat released (THR) / MJ · m <sup>-2</sup>	66,9	69,6	61,0	59,6
total smoke released (TSR) / m <sup>2</sup> · m <sup>-2</sup>	484,8	475,4	474,4	482,2
time to ignition (tti) / s	67	65	62	67
time to peak heat release rate (tt PHRR) / s	298	313	327	340
tt flame out / s	712	1025	797	736
total mass loss / %	63	59	60	62

### 5.2.1.2 Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen

Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen wurden von PE I/ATH bei 100 °C und einer Gesamtlagerungsdauer von 480 h durchgeführt. Mit diesen Versuchen ist es möglich, Aussagen über die Alterungsbeständigkeit (Mechanik, Flammenschutz) in der Gebrauchsphase und damit dem potentiellen Sekundärrohstoff zu treffen. Gealtert wurden Granulate, Zugprüfkörper welche zuvor aus Platten ausgestanzt wurden sowie 1,6 mm und 3,2 mm dicke UL94-Prüfkörper.

In Abbildung 5-6 ist der Yellowness Index in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer dargestellt, welcher von 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern bestimmt wurde. Nach 120 h kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Yellowness Index. Gründe welche zur Vergilbung der Proben führen, wurden bereits im vorherigen Kapitel diskutiert. Im Gegensatz zur Mehrfachextrusion von PE I/ATH führt die thermisch-oxidative Alterung zu einer Verringerung der MVR-Werte > 240 h, welche mit dem Ablauf chemischer Alterungsvorgänge zu begründen ist.<sup>[30, S. 348–350]</sup> In diesem Kontext dominieren unter den vorliegenden Randbedingungen die Kettenvernetzung und -verzweigung gegenüber dem Kettenabbau, wodurch die Viskosität der Schmelze zunimmt. Diese umfassen neben den Oxidationsbedingungen wie Temperatur und Luftwechselrate des Ofens auch die Kunststoffzusammensetzung.

a) Yellowness Index



a) Erhalt des MVR

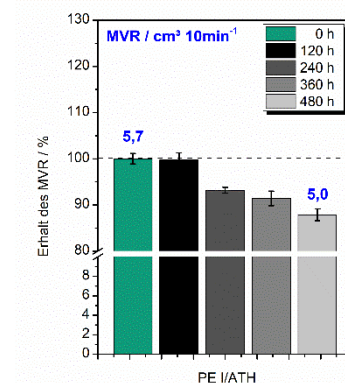


Abbildung 5-6: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Yellowness Index und MVR von PE I/ATH.

In Abbildung 5-7 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte von PE I/ATH nach der Prüfkörper- und Granulat-Alterung gezeigt. Es ist anzumerken, dass die Platten, aus denen Zugprüfkörper ausgestanzt werden, in beiden Alterungsszenarien auf unterschiedliche Weise hergestellt

---

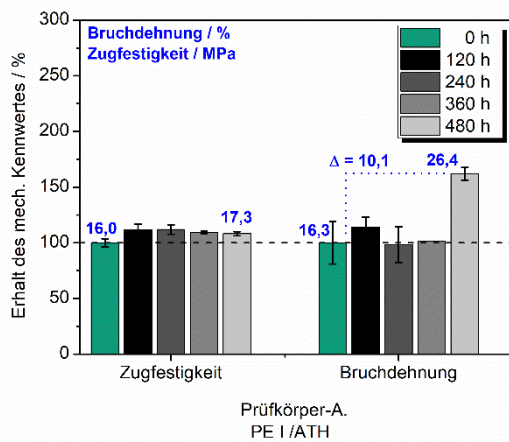
werden. Daher ist ein direkter Vergleich zwischen der Granulat- und Prüfkörper-Alterung nur bedingt möglich und begründet die getrennte Auftragung abhängig vom Alterungsszenario.

Zugprüfkörper, welche für die Prüfkörper-Alterung bestimmt sind, werden wie in Kapitel 8.3.4.1 beschrieben hergestellt. Die hierzu angefertigten Platten werden durch einen Pressvorgang aus den Granulaten hergestellt. Bei der Granulat-Alterung werden dagegen die Platten analog zur Mehrfachextrusion aus zuvor angefertigten Walzfellen hergestellt (siehe Kap. 8.3.4.2). In diesem Zusammenhang wird neben einer höheren, verarbeitungsbedingten Schädigung zugleich eine bessere Dispergierung von ATH erwartet. Dies erklärt sehr gut, warum die Bruchdehnung bei gealterten Prüfkörpern Abbildung 5-7 (a) viel geringer ist als bei Prüfkörpern, die aus gealtertem Granulat hergestellt sind (b).

Bei der Prüfkörper-Alterung tritt eine geringfügige Erhöhung der Zugfestigkeit nach 120 h Lagerungsdauer auf, welche mit dem Abbau von Eigenspannungen zu begründen ist. Mit zunehmender Alterungsdauer nimmt die Zugfestigkeit kontinuierlich ab, wohingegen die Bruchdehnung bis <480 h annähernd auf dem gleichen Kennwertniveau verharrt und danach sprunghaft ansteigt. Von PE ist bekannt, dass mit steigendem Verzweigungsgrad die Steifigkeit reduziert wird und sich gleichzeitig die Bruchdehnung erhöht. Verzweigungen wirken hierbei als Abstandhalter, wodurch die zwischenmolekularen Bindungskräfte abnehmen und Abgleitprozesse der Ketten begünstigt werden. Allerdings erhöht sich die Bruchdehnung erst dann, wenn das Molekulargewicht eine bestimmte Größe erreicht.<sup>[78, S. 54–57]</sup> Damit erklärt sich, warum der MVR zwar kontinuierlich abnimmt, die Bruchdehnung aber erst nach 480 h Alterungsdauer sprunghaft ansteigt. Nicht auszuschließen ist jedoch auch, dass die nachträgliche Temperierung eine verbesserte Wechselwirkung der Phasengrenzfläche zwischen ATH/ PE-g-MAH/LLDPE bewirkt, wodurch die Bruchdehnung ansteigt. Allerdings existieren in der Literatur keine Untersuchungen, welche diesen Erklärungsansatz unterstützen. Übertragen auf die Praxis stellt die Zunahme der Bruchdehnung bei gleichbleibender Zugfestigkeit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dar.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei Verlängerung der Alterungsdauer die Materialversprödung dominiert und zur Verringerung der Bruchdehnung führt. Dies deutet sich bereits bei Prüfkörpern an, welche aus gealtertem Granulat hergestellt sind (vgl. Abbildung 5-7, rechts). Nach dem Erreichen des Maximums bei 240 h beginnt die Bruchdehnung wieder abzufallen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Molekulargewicht in Folge von Verzweigungen eine kritische Größe erreicht hat. Dabei sind die intermolekularen Wechselwirkungen so groß, dass das Abgleiten der Makromoleküle behindert wird.

a) Erhalt der mech. Kennwerte (Prüfkörper-A.)



b) Erhalt der mech. Kennwerte (Granulat-A.)

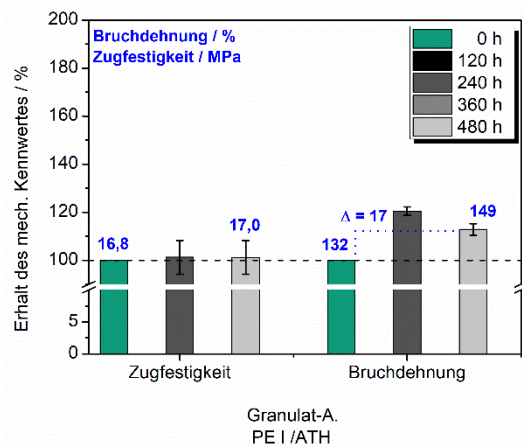


Abbildung 5-7: Einfluss der Ofenalterung auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von gealterten, kleinen Zugprüfkörpern. Formulierung: PE I/ATH, Alterungsbedingungen: 100 °C, 480 h.

Untersuchungen zum Verhalten der Wasseraufnahme werden nur von Proben der Granulat-Alterung (PE I/ATH) durchgeführt. Mit steigender Lagerungsdauer nimmt die Wasseraufnahme zu, wobei der identische Trend bei LLDPE/ATH in der Literatur gefunden wurde.<sup>[75]</sup> Im Gegensatz zur Mehrfachextrusion bleibt bei der beschleunigten Alterung die Partikelgrößenverteilung konstant und ist als mögliche Ursache auszuschließen. Hauptgrund für diesen Trend stellt daher die Bildung von Oxidationsprodukten dar, welche die Hydrophilie der Polymermatrix steigern. Die Isolationseigenschaften von PE I/ATH, welche anhand des Durchgangswiderstands zu entnehmen, sind bleiben während der gesamten Lagerungsdauer nahezu konstant. Dies gilt auch für den LOI als weitere Kenngröße für kabelspezifische Brandprüfungen.

Tabelle 5-3: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung von PE I/ATH auf die Wasseraufnahme, den Durchgangswiderstand und den Sauerstoffindex.

PE I/ATH (Granulat-Alterung)	Alterungsdauer		
	0 h	240 h	480 h
Wasseraufnahme 336 h, 70 °C / %	0,15	0,18	0,20
$\rho_D / \Omega \cdot \text{cm}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$	$5,2 \cdot 10^{-15}$
LOI (%O <sub>2</sub> )	34,9	33,6	35,0

$\rho_D$  = Durchgangswiderstand bzw. elektrischer Isolationswiderstand (PE/ATH: 0 h und 240 bei 100 V, 480 h bei 500 V)

Bei der horizontalen Brandprüfung von 1,6 mm und 3,2 mm dicken UL94-Prüfkörpern bleibt die Brandklassifizierung (HB) auch nach 480 h Lagerungsdauer erhalten (vgl. Tabelle 10-5). Nach 30-sekündiger Beflammungsdauer erlöscht die Flamme bereits auf der Messstrecke. Ergänzende Brandprüfungen bei vertikaler Beflammung von 3,2 mm dicken UL94-Prüfkörpern zeigen jedoch (Tabelle 5-4, S. 48) einen signifikanten Anstieg der zweiten Nachbrennzeit. Dies hat eine Verschlechterung der Brandklassifizierung (V-1) zur Folge. Prüfkörper mit einer Dicke von 1,6 mm bestehen diese Brandprüfung erwartungsgemäß nicht und brennen vollständig ab.

Tabelle 5-4: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung von PE I/ATH auf die Flammwidrigkeit bei der vertikalen UL94-Brandprüfung.

Formulierung	Alterungs- dauer / h	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (3,2 mm)
PE I/ATH Prüfkörper-A.	0	0 / 62,3	62,3	0 / 0	nein	V-0
	120	0 / 238,8	238,8	0 / 0	nein	V-1
	240	0 / 212,9	212,9	0 / 0	nein	V-1
	360	0 / 217,1	217,1	0 / 0	nein	V-1
	480	0 / 236,6	236,6	0 / 0	nein	V-1

### 5.2.1.3 Fazit

Die Mehrfachextrusion führt sowohl bei PE I/ATH als auch PE II/ATH/Sepiolith zu einer Verbesserung der Bruchdehnung, wobei die Zugfestigkeit näherungsweise konstant bleibt. Der dominierende Prozess stellt die verbesserte Dispergierung des Flammschutzmittels dar. Diese wirkt dem Kettenabbau entgegen, welcher sich negativ auf die Bruchdehnung auswirkt. Ebenso stellt sich heraus, dass beide Formulierungen sehr gute Rezyklieereigenschaften hinsichtlich der Flammwidrigkeit aufweisen. In diesem Kontext zeigen beide Formulierungen ein konstantes Brandverhalten in mehreren genormten Prüfverfahren nach fünf Extrusionsstufen (LOI, Durchgangswiderstand, Cone-Kalorimetrie, UL94 HB, UL94 V).

Verarbeitungsbedingte Schädigungen machen sich allerdings bei PE II/ATH/Sepiolith durch die zunehmende Verfärbung mit steigender Anzahl an Extrusionen bemerkbar. In gleicher Weise nimmt die Schmelze-Volumenfließrate zu, welche sehr gut mit der geringen Oxidationsstabilität der Proben korreliert. Bereits nach der ersten Extrusion werden sehr kleine OIT-Werte (<10 min) erhalten, wohingegen die OIT von PE I/ATH 50 min beträgt. Die rapide Abnahme der OIT von PE I/ATH nach fünf Extrusionen (OIT= 17 min) lässt den Schluss zu, dass der Sepiolith die Oxidationsstabilität signifikant herabsetzt. Es ist davon auszugehen, dass es



---

hierbei zu einer Wechselwirkung mit den Stabilisatoren (polare Gruppen) kommt. In der Literatur wird bei Füllstoffen häufig die Adsorption des Stabilisators an der Füllstoffoberfläche angeführt.<sup>[39]</sup> Dadurch sinkt die Konzentration an Stabilisator in der Polymermatrix, wodurch Alterungsvorgänge begünstigt werden. Übertragen auf die Praxis ist eine Nachstabilisierung nach jedem Verarbeitungsschritt unumgänglich.

Bei der beschleunigten Ofenalterung von PE I/ATH nimmt der MVR nach einer Lagerungsdauer von >240 h kontinuierlich ab, was mit der Molekulargewichtserhöhung zu begründen ist. Während die Zugfestigkeit bei der Prüfkörper- und Granulat-Alterung auch nach 480 h näherungsweise konstant bleibt, führt die Zunahme des Molekulargewichts zu einer Erhöhung der Bruchdehnung in beiden Alterungsszenarien. Bei den durchgeführten Brandprüfungen LOI und UL94 HB werden keine negativen Auswirkungen durch die beschleunigte Ofenalterung festgestellt. Allerdings verlängern sich bei der vertikalen UL94-Brandprüfung die Nachbrennzeiten, welche zu einer V-1 Klassifizierung führen. Ferner erhöht sich mit steigender Lagerungsdauer die Wasseraufnahme der Materialien. Der Durchgangswiderstand als Kennwert für die elektrische Isolationseigenschaft wird allerdings im betrachteten Alterungszeitraum nicht negativ beeinflusst.

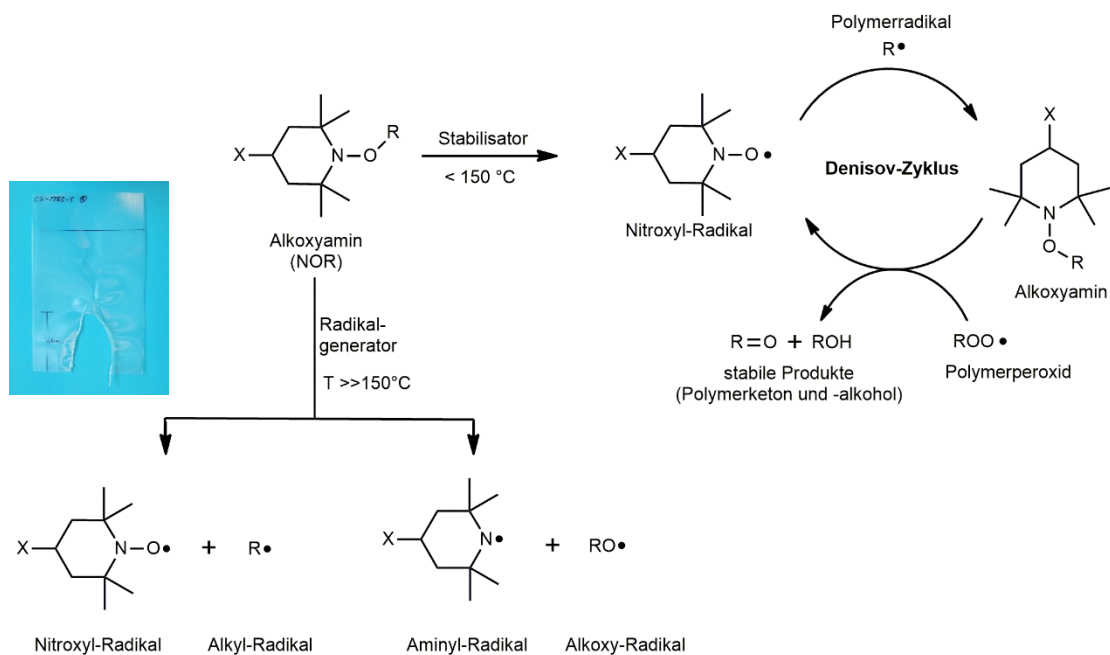
---

### 5.2.2 Untersuchung von Polypropylen/ NOR-HALS für die Anwendung in Folien

Eine Besonderheit des in diesem Kapitel eingesetzten Flammenschutzmittels NOR ist, dass es ebenso eine Funktion als Licht- und Wärmestabilisator aufweist. Es stellt eine Weiterentwicklung von sterisch gehinderten Aminen (HALS, engl. Hindered Amine Light Stabilizers) dar und findet sich als Flammenschutzmittel in dünnwandigen Polyolefin-Anwendung wie Folien und Fasern. <sup>[65, S. 159–160]</sup> Strukturell handelt es sich bei dem Alkoxyamin (NOR), wie bei den meisten Verbindungen dieser Klasse, um ein Derivat des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins, welches sich durch eine geringe Basizität auszeichnet. <sup>[30, S. 274]</sup> Dies ist auch beim dem hier verwendeten NOR der Fall, dessen chemische Struktur bereits auf Seite 25 vorgestellt wurde. In Schema 5-3 sind die Wirkungsmechanismen von NOR als Stabilisator und Flammenschutzmittel veranschaulicht.

Im Brandfall setzt es Radikale frei, welche den „kontrollierten“ Kettenabbau katalysieren (Radikalgenerator).<sup>[79]</sup> Durch die Kettenspaltungen entstehen wenig flüchtige Oligomere, welche zum nicht-brennenden Abtropfen der Kunststoffschmelze führen. Der polymere Brennstoff wird aus der Brandzone entfernt und eine Brandausbreitung wird verhindert (Run-Away Effect).<sup>[4]</sup> Als hochwirksamer Langzeitstabilisator schützt NOR den Kunststoff gegen thermisch-oxidative Degradationsprozesse.<sup>[80,81]</sup> Die Wirkungsweise als Radikalfänger wird anschaulich durch den sogenannten Denisov-Zyklus beschrieben, welcher eine stark vereinfachte Form der ablaufenden Mechanismen darstellt. In der Literatur werden zur Beschreibung der komplexen Prozesse zahlreiche Reaktionswege mit über 30 einzelnen Reaktionen vorgeschlagen.<sup>[82]</sup> Im ersten Schritt reagiert NOR mit einem Polymerperoxid unter Abspaltung stabiler Produkte (Polymer-Keton und -Alkohol) sowie zum Nitroxyl-Radikal. Dem Nitroxyl-Radikal kommt im Stabilisationsprozess eine besondere Bedeutung zu, da es in der Lage ist, Polymerradikale abzufangen und schlussendlich sich wieder neu zu bilden (Regeneration).

Die Multifunktionalität von NOR ist im Vergleich zu allen anderen Flammenschutzmittel, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, einzigartig. Keinem anderen Flammenschutzmittel ist eine stabilisierende Wirkung zuzuschreiben, weshalb davon auszugehen war, dass die Kombination von PP/NOR eine sehr gute Voraussetzung für das werkstoffliche Recycling halogenfrei flammgeschützter Kunststoffe liefert.



Schema 5-3: Wirkungsmechanismen von NOR als Wärme- und Lichtstabilisator (HALS) sowie im Brandfall als Flammenschutzmittel (Radikalgenerator).<sup>[65, S. 159–160,82]</sup>

### 5.2.2.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

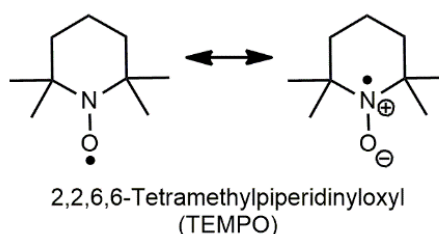
Für die Untersuchungen wird ein Polypropylen-Homopolymer eingesetzt, dem 0,5 % und 1,0 % NOR zugesetzt werden. Um den Einfluss des Flammenschutzmittels genauer zu verstehen, wird eine PP-Referenzprobe ohne NOR hergestellt. Diese enthält lediglich einen kommerziell verfügbaren Stabilisatorblend (Irgastab® FS 301, nicht-phenolisch) als Wärme- und Verarbeitungsstabilisator. Genauer handelt es sich um ein Gemisch aus einem Hydroxylamin-System (Irgastab® FS 42) und einem Phosphit (Irgastab® 168).<sup>[83]</sup> Die Versuche werden bei einer für PP gängigen Verarbeitungstemperatur von 210 °C durchgeführt. Aus dem Extrudat nach der ersten, dritten und fünften Extrusionsstufe wird mittels Gießfolienextrusion eine 150 µm dicke Folie hergestellt.

Die optische Bewertung der Extrudate in Abbildung 5-8 (b) lässt folgende Rückschlüsse zu: Je höher der NOR-Anteil und die Anzahl an Extrusionen, desto stärker ist die Verfärbung ausgeprägt. Im Vergleich dazu wird bei der PP-Referenzprobe kaum eine optische Veränderung nach fünf Extrusionen wahrgenommen.

Obwohl die Strukturaufklärung von den gebildeten Degradationsprodukten nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, stellt sich trotzdem die Frage nach der Ursache für die Verfärbung.

Von dem zugesetzten Phosphit und Hydroxylamin im Stabilisatorblend sind keine farbigen Oxidationsprodukte zu erwarten.<sup>[67][84]</sup>

Obwohl sich das Nitroxyl-Radikal aus dem Stabilisierungsprozess von NOR strukturell von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl, besser bekannt als TEMPO, ableitet, sind von einem HALS selbst keine Verfärbungen zu erwarten. Bei TEMPO handelt es sich um ein stabiles Radikal, das sich als rot-brauner, kristalliner Feststoff isolieren lässt.<sup>[85, S. 42,86]</sup> Die Stabilität von TEMPO ist auf die sterische Abschirmung des Radikalzentrums durch die Methylgruppen sowie die Konjugation des Radikalelektrons mit dem freien Elektronenpaar am benachbarten Stickstoffatoms zurückzuführen (siehe Schema 5-4). Kikutchi et al. führten beschleunigte Alterungsversuche an verschiedenen HALS in Gegenwart von einem phenolischen Antioxidans BHT (Butylhydroxytoluol) in einer PP-Matrix bei 90°C durch. Die Gesamtlagerungsdauer betrug maximal 672 h. Eine Verfärbung trat lediglich dann auf, wenn der HALS in Kombination mit BHT eingesetzt wurde. Der HALS begünstigte die Oxidation von BHT nach Schema 5-2, wodurch chinoide Strukturen gebildet werden, die zu Verfärbungen führen.<sup>[87]</sup> Wie sich im nächsten Kapitel 5.2.2.2 herausstellt, beinhaltet das eingesetzte PP-Basispolymer vermutlich einen phenolischen Stabilisator als Grundstabilisierung. Die orange-braune Verfärbung lässt sicher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Kreuzwechselwirkung zwischen dem phenolischen Stabilisator und dem NOR zurückführen.



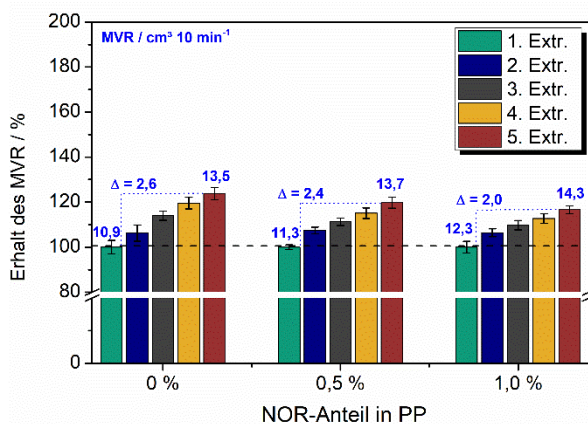
Schema 5-4: Chemische Struktur und Mesomerie von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl TEMPO, dass sich als rötlich, kristalliner Feststoff isolieren lässt.<sup>[85, S. 42]</sup>

Änderungen der Schmelzviskosität korrelieren bei Polyolefinen sehr gut mit einer Ab- bzw. Zunahme der Molekulargewichte. In Abbildung 5-8 (links) ist der Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe aufgetragen. Der MVR der Referenzprobe beträgt nach der ersten Extrusion  $10,9 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ , wohingegen der Zusatz von 1 % NOR zu einer geringfügigen Erhöhung des MVR-Wertes auf  $12,3 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  führt. Dieser Anstieg ist allerdings nicht auf einen PP-Kettenabbau zurückzuführen, sondern auf eine Gleitwirkung von NOR ( $M = 2261 \text{ g/mol}$ ). Es weist einen Schmelzbereich von 108 – 123 °C auf

und liegt unter den Messbedingungen zur Bestimmung des MVR als Schmelze vor.<sup>[88]</sup> Beim Vergleich der gewichtsmittleren Molekulargewichte in Tabelle 5-5 wird deutlich, dass die stabilisierende Wirkung von NOR bereits nach der ersten Extrusionsstufe und anschließender Folienherstellung einsetzt. Während das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Basispolymers hierbei von 438000 g · mol bei der PP-Referenzprobe um 58000 g · mol abnimmt, verringert sich  $M_w$  um lediglich 16000 g · mol durch den Zusatz von 1 % NOR.

Höhere NOR-Anteile wirken sich hinsichtlich des Kettenabbaus bei der darauffolgenden Mehrfachextrusion positiv aus. Während der MVR nach fünf Extrusionen bei der PP-Referenzprobe um  $2,6 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  zunimmt, führt der Zusatz von 1 % NOR zu einem Anstieg von lediglich  $2,0 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ . Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sich der Wirkungsbereich von NOR als Stabilisator bis hin zu Verarbeitungstemperaturen von 210°C erstreckt. Ein von NOR-Derivaten (Irgatec® CR76) ausgehender negativer Effekt auf die Materialeigenschaften wurde von Psarreas et al. bei Verarbeitungstemperatur von 270 °C dokumentiert, welche einen Haake Mixers verwendeten. Der Kettenabbau wurde hierbei durch Aufnahme einer Molekulargewichtsverteilung mittels GPC-Analyse verifiziert.<sup>[89]</sup>

a) Erhalt des MVR



b) Verfärbung der Extrudate

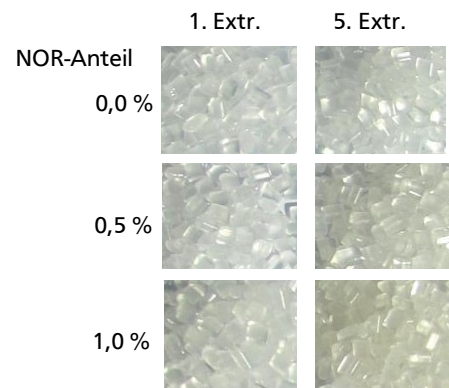


Abbildung 5-8: Einfluss der Mehrfachextrusion von PP/NOR auf den MVR (links) und die Verfärbung der Extrudate (rechts).

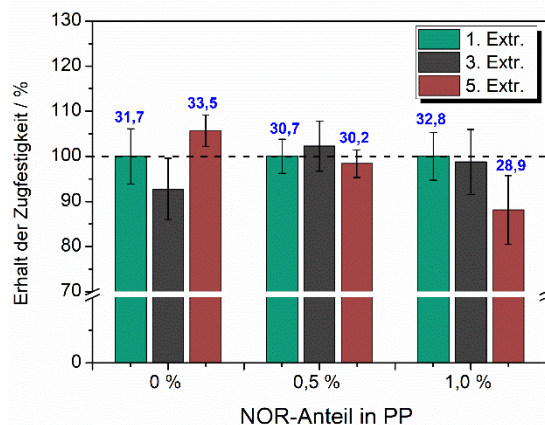
In einem weiteren Schritt werden aus den Extrudaten 150 μm dicke Folien mittels Gießfolienextrusion hergestellt. Anschließend werden aus den Folien längs zur Extrusionsrichtung kleine Zugprüfkörper für Zug-Dehnungsprüfungen ausgestanzt.

In Abbildung 5-9 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe dargestellt. Die Zugfestigkeit liegt bei allen Proben in der Größenordnung von 31 MPa. Höhere Streuwerte bei der Zugfestigkeit sind auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung

der Foliendicke ( $\sim 150\ \mu\text{m}$ ) sowie geringfügige Abweichungen beim Verstrecken der PP-Folien im Herstellungsprozess zurückzuführen. Letzteres wirkt sich auf die Orientierung der Makromoleküle sowie der Kristallinität aus, wodurch Einfluss auf das mechanische Verhalten der PP-Folien genommen wird. Die Bruchdehnung nimmt die Werte 513 % (PP-Referenzprobe), 482 % (PP/0,5 % NOR) und 577 % (PP/1 % NOR) an.

Erwartungsgemäß hat der NOR-Zusatz im betrachteten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte des Primärmaterials.<sup>[88]</sup> Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich festhalten, dass die Zugfestigkeit und Bruchdehnung nicht negativ von der Mehrfachextrusion beeinflusst werden, unabhängig vom NOR-Anteil.

a) Erhalt der Zugfestigkeit



b) Erhalt der Bruchdehnung

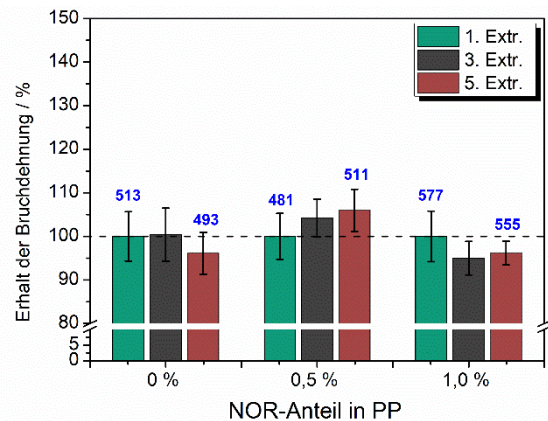


Abbildung 5-9: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von  $150\ \mu\text{m}$  dicken PP-Folien mit 0,0 %, 0,5 % und 1,0 % NOR-Anteil in PP (längs zur Extrusionsrichtung ausgestanzte Prüfkörper).

Um den Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Flammwidrigkeit zu untersuchen, werden die PP-Folien nach DIN 4102-1 B2 geprüft (siehe Kapitel 4.5). Die Ergebnisse der Kantenbeflammung nach einer Beflammungsdauer von 30 s sind in Tabelle 10-10 gezeigt. Alle Folien erreichen die Klassifizierung B2 (normal entflammbar) mit dem Zusatz „nicht brennend abtropfend“. Eine Korrelation zwischen der Extrusionsstufe und der jeweiligen Brandhöhe wird nicht gefunden. Erwartungsgemäß brennt dagegen die PP-Referenzprobe ohne NOR-Zusatz bereits nach der ersten Extrusion vollständig ab.

#### 5.2.2.2 Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen

Im Fall von PP/NOR werden Proben mit 1 % NOR-Anteil bei  $120\ ^\circ\text{C}$  für 1920 h im Umluftofen gealtert. Untersucht werden  $150\ \mu\text{m}$  dicke Folien sowie Granulate, die anschließend durch

Gießfolienextrusion zu Folien verarbeitet werden. Von der PP-Referenzprobe werden 150  $\mu\text{m}$  dicke Folien sowie Granulate gealtert. Um das Zusammenrollen der PP-Folien während der Ofenalterung zu verhindern, wird diese in einer Rahmenkonstruktion fixiert, welche bereits in Schema 4-1 vorgestellt wurde.

Nach der Gesamtlagerungsdauer von 1920 h färben sich die Granulate bei der PP-Referenzprobe ohne NOR durch den Verbrauch der Stabilisatoren gelb. Die Verfärbung ist hierbei weniger auf die zugesetzten Stabilisatoren zurückzuführen. Das zum Vergleich mitgealterte PP-Basispolymer zeigte eine vergleichbare Verfärbung der Granulate wie die PP-Referenzprobe. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das eingesetzte PP-Basispolymer bereits einen phenolischen Stabilisator enthält. Wie bereits auf Seite 38 beschrieben, sind diese Verbindungen maßgeblich für die Entstehung chromophorer Gruppen und damit auch für die Materialverfärbung verantwortlich. NOR könnte hierbei die Oxidation von BHT nach Schema 5-2 begünstigen, wodurch chinoide Strukturen gebildet werden.<sup>[87]</sup>

In Abbildung 5-10 (a) ist der Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate in Abhängigkeit von der Alterungsdauer gezeigt, welcher von den gealterten Extrudaten (Granulate) bestimmt wird. Unter dem Einfluss der thermisch-oxidativen Beanspruchung bei der Ofenalterung kommt es bei beiden Formulierungen zu einem PP-Kettenabbau, welcher zur Verringerung der Schmelze-Viskosität führt. Da NOR neben den enthaltenen Stabilisatoren zusätzlich als Wärmestabilisator fungiert, nimmt der MVR im Vergleich zur PP-Referenzprobe weniger stark zu. Bei PP/1% NOR beträgt dieser Anstieg 4,2  $\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  und bei der PP-Referenzprobe 6,2  $\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ .

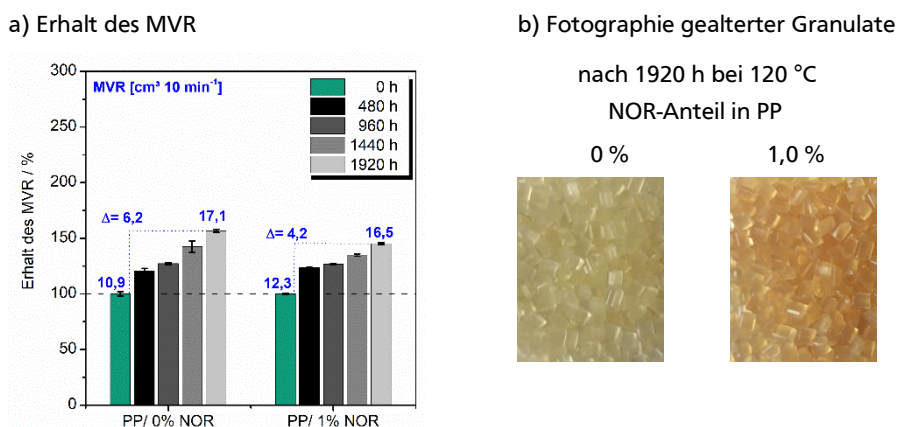


Abbildung 5-10: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung auf den Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate von gealterten Granulaten. Formulierungen: PP mit 1 % NOR sowie die PP-Referenzprobe.



Um den Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, werden Zug-Dehnungsversuche an kleinen Zugprüfstäben durchgeführt. Diese werden aus den Folien längs zur Extrusionsrichtung ausgestanzt.

Infolge chemischer und physikalischer Alterungsprozesse kommt es bei den gealterten PP-Folien zu einer drastischen Änderung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung (vgl. Abbildung 5-11). Erwartungsgemäß wird bei gealterten Folien der PP-Referenzprobe ein Anstieg der Zugfestigkeit und Abnahme der Bruchdehnung festgestellt.<sup>[80,90]</sup> Das Verhalten ist sowohl auf Kettenspaltungen als auch die Nachkristallisation zurückzuführen.

Bei einer Lagerungsdauer von 480 h liegt bereits eine Versprödung vor, welche bei den NOR-haltigen Folien erst nach 960 h auftritt. Interessanterweise zeigen NOR-haltige Folien, die aus gealtertem Granulat hergestellt werden, kaum Abweichungen vom Kennwertniveau der Neuware. Nach 1920 h ist lediglich eine geringfügige Abnahme der Bruchdehnung von 545 % auf 518 % zu verzeichnen, das einer relativen Änderung von 5% entspricht. Um das unterschiedliche Materialverhalten bei der thermisch-oxidativen Alterung näher zu beleuchten, werden die mittleren Molekulargewichte und deren Verteilung von Folien mittels Gel-Permeations-Chromatographie analysiert.

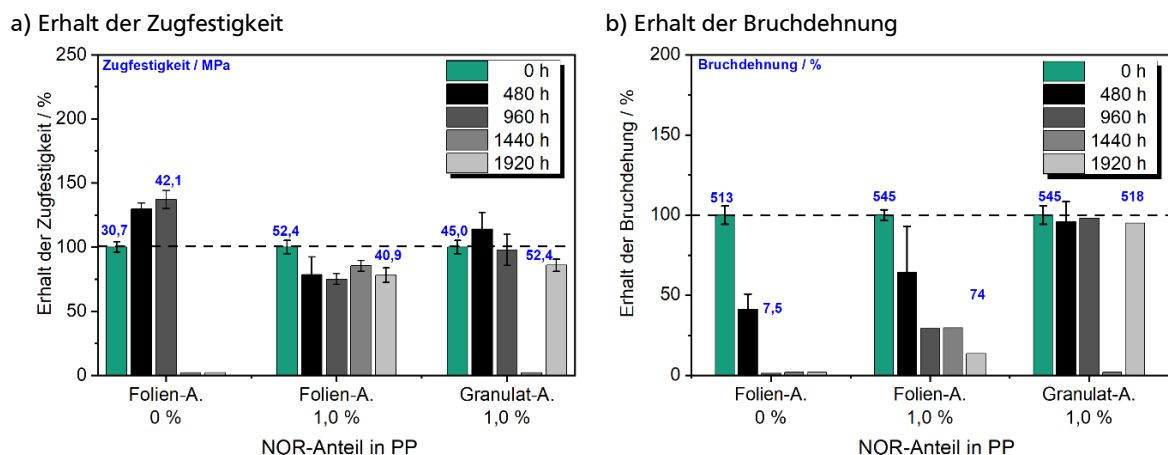


Abbildung 5-11: Einfluss der Ofenalterung auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von gealterten Folien und Granulaten die nachträglich zu Folien verarbeitet wurden. Polypropylen-Homopolymer mit und ohne NOR, Alterungsbedingungen: 120 °C, 1920 h.

Alle gemessenen Proben weisen eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf, welche in Abbildung 5-12 dargestellt ist. Identische Kurvenverläufe werden auch für das PP-Basispolymer sowie der ungealterten (0 h) PP-Folie mit und ohne NOR erhalten, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt sind. Nach der gesamten Lagerungsdauer von 1920 h stellt sich für PP/1 % NOR heraus, dass der PP-Kettenabbau bei direkt gealterten Folien weniger stark



---

vorangeschritten ist als bei Folien, die aus gealtertem Granulat hergestellt sind. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht nimmt bei direkt gealterten Folien nach 1920 h um  $54000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und bei Folien, die aus gealtertem Granulat hergestellt wurden, um  $82000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ab. Folglich lässt sich das unterschiedliche mechanische Verhalten der PP/NOR-Proben bei der Folien- und Granulat-Alterung nicht auf die Abnahme der Molekulargewichte zurückführen. Da Folien ein höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis als ein Granulat Korn aufweisen, ist es ebenso ungewöhnlich, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht bei direkt gealterten Folien höher ist als bei Folien der Granulat-Alterung.

Eine plausible Erklärung welche den rapiden Abfall der Bruchdehnung (vgl. Abbildung 5-11) als auch den weniger stark ausgeprägten Molekulargewichtsabbau bei direkt gealterten PP-Folien erklären kann ist der Kristallisationsgrad. Dieser beeinflusst neben den mechanischen Verhalten auch das Alterungsverhalten eines Kunststoffes.<sup>[30, S. 60]</sup>

Es ist davon auszugehen, dass eine Folie herstellungsbedingt einen höheren Kristallinitätsgrad aufweist als ein Granulat. Bei der Gießfolienextrusion (siehe Abbildung 8-10). wird die Folie verstreckt, wodurch Makromoleküle orientiert und die Kristallisation begünstigt wird. Neben einem unterschiedlichen A/V-Verhältnis von Folien und Granulaten ist der Kristallisationsgrad ein weiteres Unterscheidungskriterium bei der Ofenalterung. Der Anteil an amorphen Bereichen in denen der thermisch-oxidative Abbau ausschließlich stattfindet ist bei Folien herstellungsbedingt geringer. Kristallite stellen hierbei einen wirkungsvollen Schutz gegen den Kettenspaltungen dar und erklären das höhere gewichtsmittlere Molekulargewicht von Folien in Tabelle 5-5.<sup>[30, S. 60]</sup>

In Bezug auf das unterschiedliche Zug-Dehnungsverhalten bei der Ofenalterung von PP/NOR sind die Ergebnisse wie folgt zu begründen: Unabhängig von der Probengeometrie von Folien und Granulaten ist bei der Ofenalterung von einer Nachkristallisation auszugehen. Vor der mechanischen Prüfung müssen jedoch Granulate über einen Schmelzprozess zu Folien verarbeitet werden. Bei diesem Verarbeitungsschritt wird die thermische Vorgeschichte der Granulate gelöscht, womit der Kristallinitätsgrad um den Beitrag der Nachkristallisation reduziert wird. Diese Hypothese kann erfolgreich durch DSC-Messungen verifiziert werden. Für direkt gealterte Folien wird eine Kristallinität von 46 % im ersten Aufheizvorgang erhalten. Folien die aus gealtertem Granulat hergestellt sind weisen dagegen eine geringere Kristallinität von 43 % auf. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 10-18 des Anhangs aufgeführt wobei die Kristallinität aus der Schmelzenthalpie nach Gl. 8-2 berechnet wurde.

Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften wird ebenfalls eine Abhängigkeit von dem Kristallinitätsgrad gefunden. Direkt gealterte PP/NOR-Folien weisen bei gleicher

Alterungsdauer trotz des höheren Molekulargewichts aufgrund der höheren Kristallinität eine signifikant geringere Bruchdehnung als Folien der Granulat-Alterung auf.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass höhere Kristallisationsgrade und/oder Orientierungen die Mobilität von Makroradikalen herabsetzen. Abbruchreaktionen durch Rekombination und Disproportionierung treten weniger auf, wodurch die Kettenfortpflanzung und damit auch Kettenspaltungen begünstigt werden (siehe Schema 2-1). Dieser Effekt wirkt der geringen Sauerstofflöslichkeit im Material bei höherem Kristallisationsgrad entgegen.<sup>[30, S. 60]</sup>

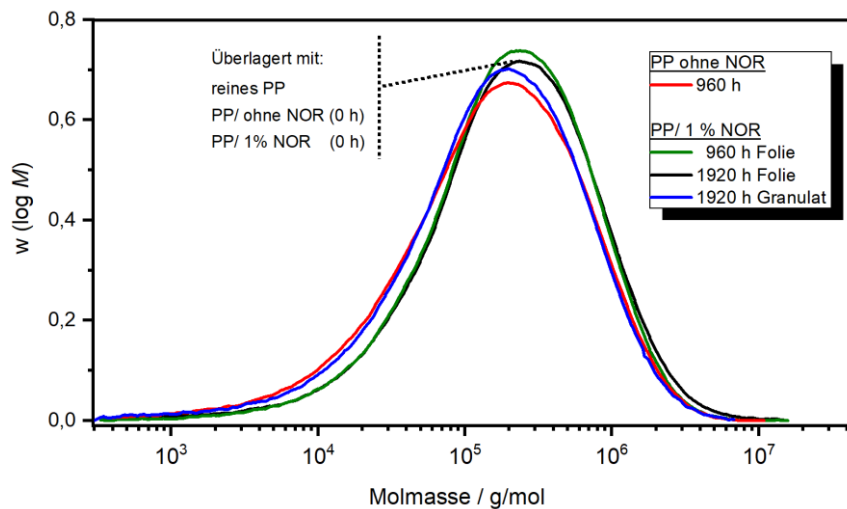


Abbildung 5-12: Einfluss der beschleunigten Alterung auf die Molekulargewichtsverteilung von PP/NOR bei 120 °C Ofentemperatur (Proben: PP-Folien).

Tabelle 5-5: Einfluss der beschleunigten Alterung bei 120 °C Ofentemperatur auf die mittleren Molekulargewichte in Abhängigkeit des NOR-Anteils und Alterungsszenario.

Probe	Alterung	Dauer / h	$M_w$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_n$ / g·mol <sup>-1</sup>	PDI
reines PP	---	—	438000	51000	9
PP/ 0 % NOR	Folie	0	380000	34000	11
		960	344000	35000	10
PP/ 1,0 % NOR	Folie	0	422000	52000	8
		960	390000	58000	7
		1920	368000	53000	7
	Granulat	1920	340000	37000	9

Bei der Brandprüfung nach DIN EN 4102-1 erreichen alle flammgeschützten PP-Folien nach der Granulat- und Folien-Alterung die Brandklassifizierung B2 (normal entflammbar) mit dem Zusatz „nicht brennend abtropfend“ (siehe Tabelle 10-11, S. 169). Analog zur

---

Mehrfachextrusion wird keine Verschlechterung des Brandverhaltens in der jeweiligen Brandhöhe der Proben beobachtet.

### 5.2.2.3 Fazit

Erwartungsgemäß hat der NOR-Zusatz keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten der PP-Folien nach der ersten Extrusionsstufe. Unabhängig vom Anteil des Flammenschutzmittels bleibt auch die Bruchdehnung nach fünf Extrusionen auf dem gleichen Kennwertniveau. Lediglich an dem geringfügigen Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate, welcher für PP/1 % NOR  $2,0 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  beträgt, lässt sich ein Kettenbau belegen. Ein höherer NOR-Anteil wirkt sich hierbei positiv auf den Erhalt der Schmelzviskosität aus, wobei in gleicher Weise auch die Verfärbung der Extrudate zunimmt. Trotz der verarbeitungsbedingten Belastungen auf das Material bleibt die Flammwidrigkeit der PP/NOR-Folien nach fünf Extrusion erhalten. Es wird keine Abhängigkeit zwischen der Extrusionsstufe, dem NOR-Anteil sowie der Brandhöhe und -fläche gefunden.

Ein wesentlich größerer Einfluss auf das Eigenschaftsbild von PP/NOR zeigt sich bei der beschleunigten Ofenalterung. Der MVR steigt nach der gesamten Lagerungsdauer bei PP/1 % NOR um  $4,2 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  an, dass auf die Verringerung der Molekulargewichte zurückzuführen ist. Ferner tritt bei PP/1 % NOR eine deutlich stärkere Materialverfärbung im Vergleich zur Mehrfachextrusion auf. PP/NOR-Folien, welche aus gealterten Granulaten hergestellt sind, weisen während der gesamten Lagerungsdauer eine unveränderte Bruchdehnung auf. Dieser Kennwert wird bei direkt gealterten Folien trotz höherem Molekulargewicht (vgl. 1920 h, Tabelle 5-5) signifikant reduziert. Mittels DSC-Messungen kann ein höherer Kristallisationsgrad als Ursache identifiziert werden, welcher sich mit steigender Alterungsdauer aufgrund der Nachkristallisation erhöht. Im Gegensatz dazu leistet die Nachkristallisation bei Folien, die aus gealterten Granulaten hergestellt sind, keinen Beitrag zur Gesamtkristallinität. Dies begründet sich damit, dass die Granulate zur Folienherstellung erneut aufgeschmolzen werden und durch den Schmelzvorgang die thermische Vorgeschichte der Granulate gelöscht wird. In Bezug auf das Verhalten der Molekulargewichte bei PP/NOR erscheint es zunächst als ungewöhnlich, dass dieses von direkt gealterten Folien, trotz des höheren Oberfläche/Volumen-Verhältnis größer ist, als bei Folien der Granulat-Alterung. Es war zu erwarten, dass ein höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis zu einem stärkeren Kettenabbau führt. Der gegenläufige Trend lässt sich auf einen höheren Kristallisationsgrad und bessere Orientierung der Makromoleküle in den direkt gealterten Folien zurückführen, welche aus dem formgebenden Prozess bei der Folienherstellung resultieren. Diese liegen schon zu

---

Beginn der Ofenalterung vor. Als Folge daraus liegen weniger amorphe Bereiche, in dem der thermisch-oxidative Kettenabbau überhaupt stattfinden kann, vor. Gleichzeitig fungieren die Kristallite als Schutz gegen den Kettenabbau, womit das höhere Molekulargewicht von direkt gealterten Folien zu begründen ist. Trotz der genannten Degradationsprozesse, welche auch eine Verringerung der Schmelzviskosität zu Folge haben, bleiben die flammwidrigen Eigenschaften (B2) erhalten.

### **5.2.3 Untersuchungen von Polypropylen/ Piperazin-Pyrophosphat für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik**

In diesem Kapitel wird ein intumeszierendes Flammenschutzmittel mit Piperazin-Pyrophosphat (PAPP) als Hauptkomponente untersucht, welches in ein Polypropylen-Polyethylen-Copolymer eingearbeitet wird. Der Anteil von PAPP, bezogen auf den Compound, beträgt 27,5 %. Um den Einfluss des Flammenschutzmittels genauer zu verstehen, wird eine PP-Referenzprobe hergestellt, welche nur den Wärme- und Prozessstabilisator enthält.

#### **5.2.3.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung**

Bei Polypropylen/Piperazin-Pyrophosphat (PP/PAPP) wird eine Mehrfachextrusion bei zwei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen (200 °C, 230 °C) durchgeführt. Grund hierfür ist der Erhalt der bestmöglichen Brandklassifizierung (V-0) bei einer Extrusionstemperatur von 200 °C nach fünf Extrusionen. Da Rezyklate aus Post-Consumer-Abfällen normalerweise bei höheren Temperaturen von bis zu 240 °C verarbeitet werden, wird die Extrusionstemperatur auf 230 °C angehoben und das Alterungsverhalten unter verschärften Bedingungen untersucht. Darüber hinaus wird eine PP-Referenzprobe bei einer Verarbeitungstemperatur von 200 °C mehrfachextrudiert, wodurch vertiefende Informationen über die Rolle des Flammenschutzmittels beim Rezyklieren gewonnen werden.

In Abbildung 5-13 (a) sind die Messergebnisse des Yellowness Index aufgelistet. Dieser Kennwert wird durch die wiederholte Verarbeitung kaum beeinflusst. Für den Compound wird ein YI von -8,0 gemessen, der nach fünf Extrusionen auf dem gleichen Niveau verweilt. Negative YI-Werte deuten darauf hin, dass eine Probe nach Gl. 8-1 bläulich erscheint.

Der Zusatz des Flammenschutzmittels PAPP führt dagegen zu einem anderen Kennwertverlauf. Bereits nach der ersten Extrusion wird abhängig von der Extrusionstemperatur ein

unterschiedlicher Yellowness Index von 7,3 (200 °C) und 9,4 (230 °C) erhalten (vgl. Abbildung 5-13, a). Bei der darauffolgenden Mehrfachextrusion zeigt sich folgender Trend: Je höher die Verarbeitungstemperatur und die Anzahl an Extrusionen sind, desto stärker ist die Vergilbung ausgeprägt. Dabei korreliert der YI (a) sehr gut mit der visuellen Beurteilung der Prüfkörper in (b). Wie in Kapitel 5.2.1.1 beschrieben, führt der Einsatz phenolischer Stabilisatoren klassischerweise zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Es handelt sich hierbei um chinoide Systeme, welche zu Verfärbungen führen (vgl. Schema 5-2).<sup>[67, S. 361–362]</sup> In diesem Zusammenhang lässt der Vergleich von PP/PAPP mit der PP-Referenzprobe auf eine Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen des phenolischen Stabilisators und des Flammschutzmittels PAPP schließen. Hierbei wird in der Literatur insbesondere die Sorption des Stabilisators angeführt.<sup>[30, S. 53,39]</sup> Wird angenommen, dass der Stabilisator an der Oberfläche des Flammschutzmittels adsorbiert, sinkt dessen Konzentration in der Polymermatrix, wodurch Degradationsprozesse begünstigt werden. Folglich führt dies zu einer Verringerung der Oxidationsstabilität, welche im Verlauf dieses Kapitels belegt werden kann (Abbildung 5-15, b).

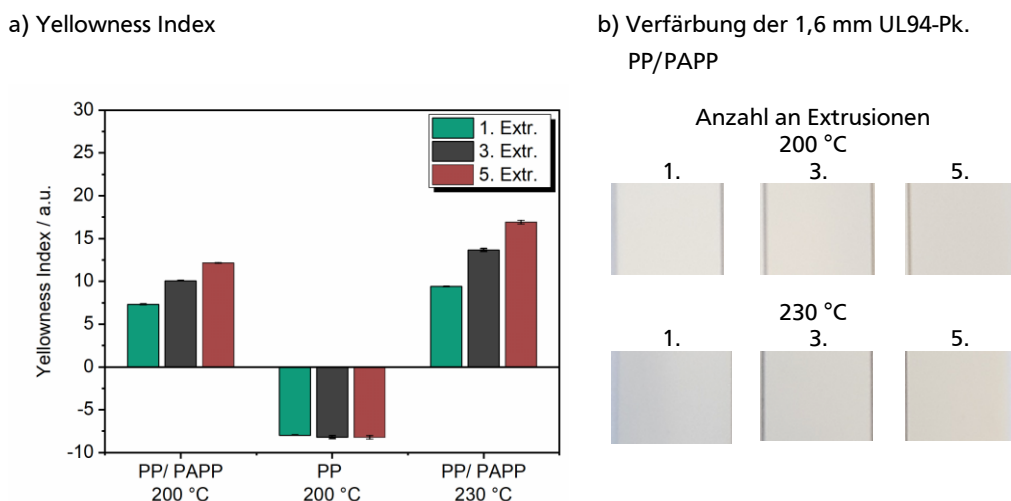


Abbildung 5-13: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Yellowness Index (a) von PP mit und ohne PAPP.

IR-spektroskopische Messungen in Abbildung 5-14 zeigen die Zunahme der Carbonylbande, die von PP/PAPP nach der ersten (200 °C) und fünften Extrusionsstufe (230 °C) abgebildet sind. Im Bereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  erhöhen sich die Intensitäten der Absorptionsbanden, welche für Carbonylgruppen als auch N-spezifische Schwingungen typisch sind. Der Anstieg bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  ist der Carbonylbande zuzuordnen, welche mit der Verfärbung der Materialien korreliert. Weiterhin wird der thermisch-oxidative Abbau durch die Zunahme von Esterstrukturen im Bereich von  $840\text{ cm}^{-1}$  bis  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Indizien für eine Degradation des Flammschutzmittels (PAPP) werden im FTIR-Spektrum nicht gefunden.

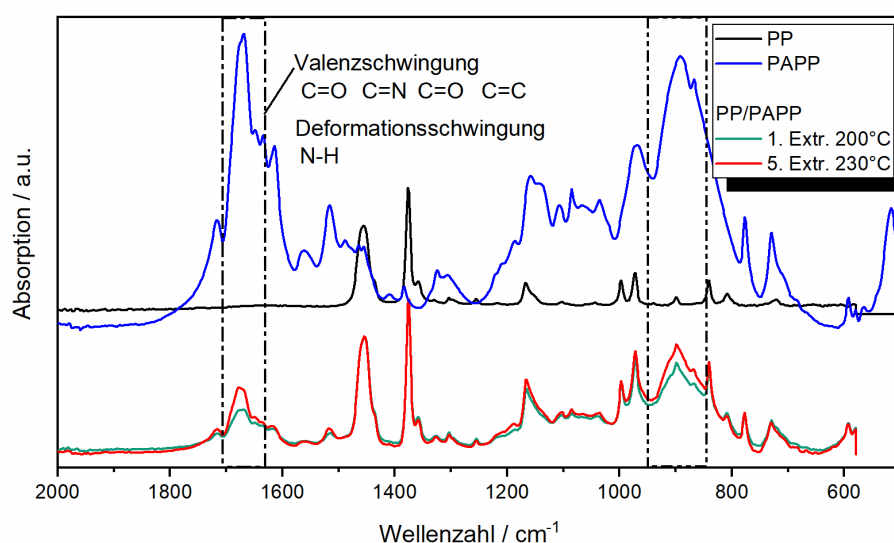


Abbildung 5-14: FTIR-Spektren von PP/PAPP nach ersten Extrusion (200°C) und fünften Extrusion bei 230°C Verarbeitungstemperatur. Zuordnung der IR-Banden aus Hesse-Maier-Zeeh<sup>[91]</sup>

Grundsätzlich lässt die Schmelze-Volumenfließrate bei Polyolefinen Rückschlüsse auf das Molekulargewicht zu. Abbildung 5-15 zeigt den Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate (a) und der OIT (b) von PP/PAPP und der PP-Referenzprobe. Bei dem Vergleich mit der PP-Referenzprobe kann anhand der Schmelze-Volumenfließrate und der OIT darauf geschlossen werden, dass die Compounds ausreichend stabilisiert sind. Die signifikante Absenkung des MVR-Wertes nach der zweiten Extrusion ist darauf zurückzuführen, dass sich niedermolekulare Bestandteile in der PP-Neuware (ohne Additivzusatz) während der ersten Extrusion verflüchtigten. Der sprunghafte Anstieg der OIT ab der zweiten Extrusionsstufe ist auf eine verbesserte Dispergierung der zugesetzten Stabilisatoren zurückzuführen. Nach der ersten Extrusion werden für das Primärmaterial OIT-Zeiten von 205 min (PP, 200 °C), 173 min (PP/PAPP, 200 °C) beziehungsweise 163 min (PP/PAPP, 230 °C) erhalten, wobei der Fehler <5 min beträgt. Der Zusatz des FlammSchutzmittels bewirkt daher eine geringfügige Absenkung der Oxidationsstabilität. Wie bereits in Kapitel 5.2.1.1 erwähnt, wird auch an dieser Stelle von einer Wechselwirkung zwischen den Stabilisatoren (insbesondere dem phenolischen, Irganox® 1010) und PAPP ausgegangen. Eine Adsorption oder gar Reaktion beider Komponenten erklärt die verringerte Wirksamkeit des Stabilisators.

Im Fall von PP/PAPP korreliert der zunehmende MVR sehr gut mit dem Anstieg der Materialvergilbung. Wie zu erwarten wirkt sich eine höhere Verarbeitungstemperatur und eine steigende Anzahl an Extrusionen negativ auf beide Kennwerte aus.

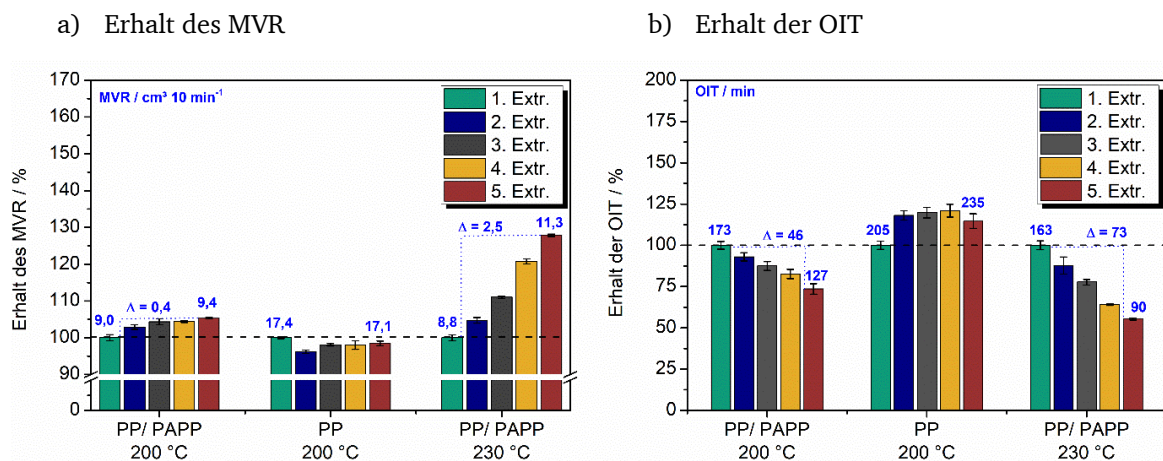


Abbildung 5-15: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate (a) und Oxidations-Induktionszeit (b) von PP/PAPP bei 200 °C und 230 °C Verarbeitungstemperatur sowie der PP-Referenzprobe ohne Flammschutzmittel bei 200 °C.

Um den Schädigungsgrad der Polymermatrix näher zu beleuchten, werden Proben von den Extrudaten mittels Gel-Permeations-Chromatographie analysiert. Die resultierenden Molekulargewichtsverteilungen von PP/PAPP sind in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe und Verarbeitungstemperatur in Abbildung 5-16 gezeigt. Da bei der PP-Referenzprobe anhand des MVR-Verlaufs davon auszugehen ist, dass der PP-Kettenabbau aufgrund der zugesetzten Stabilisatoren kaum stattgefunden hat, ist auch kein signifikanter Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung sowie der mittleren Molekulargewichte (vgl. Tabelle 5-6) zu erwarten. Aus diesem Grund wird es als interessanter erachtet, den PP-Kettenabbau zu erzwingen und den Alterungsfortschritt in der GPC zu analysieren. Diese Maßnahme wird realisiert, indem das reine PP-Basispolymer ohne einen weiteren Zusatz an Stabilisatoren bei 200 °C mehrfachextrudiert wird.

Alle untersuchten Proben weisen eine monomodale Verteilung auf. Nach fünf Extrusionen tritt bei dem PP-Basispolymer eine signifikante Verringerung des gewichtsmittleren Molekulargewichts um  $77000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf, welche auf den PP-Kettenabbau zurückzuführen ist. Dabei nimmt der MVR von  $18 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  (1. Extr.) auf  $54 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  (5. Extr.) zu. Im Vergleich dazu wird bei PP/PAPP das gewichtsmittlere Molekulargewicht nur um  $30000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $T_{\text{Extr.}} = 200 \text{ °C}$ ) beziehungsweise um  $31000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $T_{\text{Extr.}} = 230 \text{ °C}$ ) reduziert.

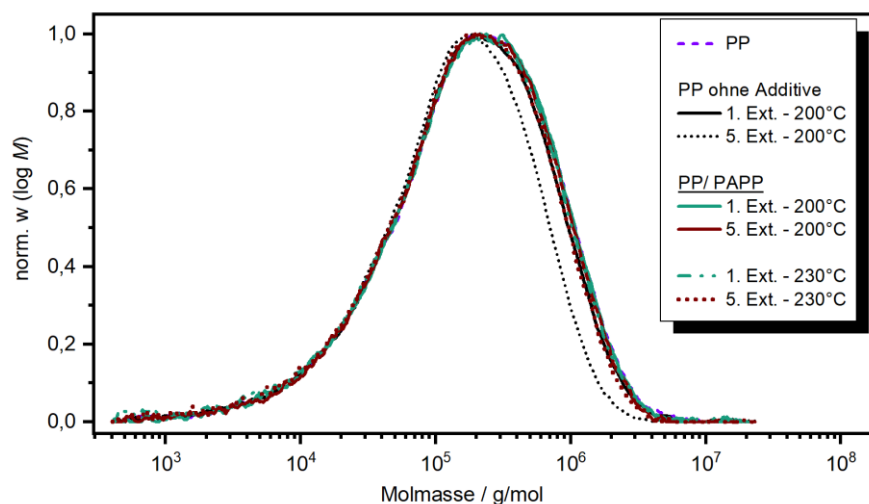


Abbildung 5-16: Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Molekulargewichtsverteilung von PP/ Piperazin-Pyrophosphat (PAPP).

Tabelle 5-6: Einfluss der Mehrfachextrusion von PP (ohne Stabilisatorzusatz) und PP/PAPP auf die mittleren Molekulargewichte.

Probe	Extr.	$M_w$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_n$ / g·mol <sup>-1</sup>
PP	—	399000	45000
PP	1	368000	45000
	5	291000	44000
PP/PAPP 200°C	1	399000	51000
	5	369000	47000
PP/PAPP 230°C	1	377000	34000
	5	346000	39000

In einem weiteren Schritt werden die PP/PAPP-Extrudate in der thermogravimetrischen Analyse unter thermisch und thermisch-oxidativen Bedingungen untersucht (siehe Tabelle 10-15). Hierbei ist zu erwarten, dass sich chemische Alterungsprozesse, die zu flüchtigen, niedermolekularen Verbindungen führen, anhand eines veränderten Abbauverhaltens identifizieren lassen.<sup>[30, S. 158]</sup> Es stellt sich allerdings heraus, dass alle Proben von PP/PAPP innerhalb einer Prüfgasatmosphäre (Luft, Stickstoff) das identische Abbauverhalten aufweisen. Ebenso wird nach fünf Extrusionen und unabhängig von der Extrusionstemperatur die gleiche Rückstandsmenge bei 850 °C gefunden. Ergänzende Messungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) lassen ebenfalls keine Rückschlüsse auf eine Degradation der



Proben durch die Mehrfachextrusion zu. Auch hier zeigen alle Proben ein kongruentes Schmelz- und Kristallisationsverhalten (siehe Tabelle 10-16, S. 171). Ferner wird keine Änderung der Kristallinität mit zunehmenden Verarbeitungsschritt gefunden. Eine von PAPP ausgehende Beeinflussung der Kristallisation durch heterogene Keimbildung kann daher ausgeschlossen werden. Es lässt sich festhalten, dass der nachgewiesene Kettenabbau zu geringfügig ausgeprägt ist, um ihn in der DSC als auch in der TGA nachzuweisen. Interessanterweise wird bei der visuellen Beurteilung der Tiegelrückstände ein unterschiedliches Aufschäumverhalten unter Stickstoffatmosphäre beobachtet, welches bei höherer Extrusionstemperatur und steigender Anzahl an Extrusionsstufen abnimmt (vgl. Abbildung 5-17). Über einen vergleichbaren Trend ist aus der Literatur nichts bekannt. Es ist davon auszugehen, dass die Verringerung der Schmelzviskosität hierfür verantwortlich ist, welche anhand der ansteigenden MVR-Werte identifiziert werden konnte. Diese hat im Brandfall einen signifikanten Einfluss auf die Struktur der aufgeschäumten, multizellulären Schicht (Char). Weist die Kunststoffschmelze hierbei eine zu geringe Schmelzviskosität auf, werden freigesetzte Gase und Dämpfe nicht ausreichend in die multizelluläre Schicht eingebunden, wodurch ebenfalls ein verringertes Aufschäumverhalten zu erwarten ist.

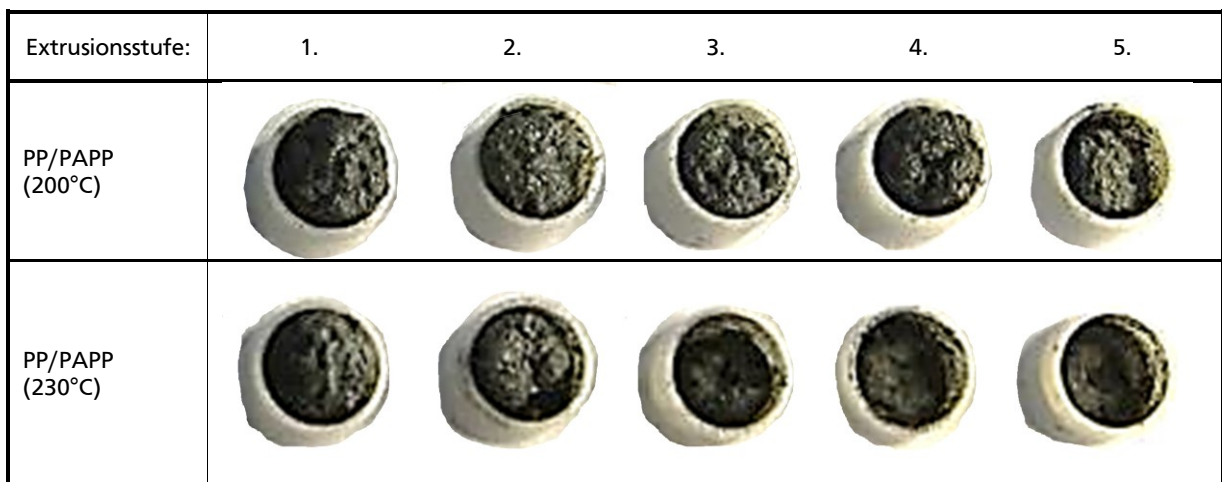


Abbildung 5-17: TGA-Rückstände der Extrudate von PP/PAPP bei 850 °C unter Stickstoff-Atmosphäre.

Um Rückschlüsse auf die Dispergierung von PAPP in der Polymermatrix zu erhalten, wurden Kryobrüche bei -176 °C von Zugprüfstäben angefertigt und am Rasterelektronen-Mikroskop analysiert. In Abbildung 5-18 sind die REM-Aufnahmen nach der ersten (a) und fünften (b) Extrusionsstufe von PP/PAPP (200 °C) aus der Querschnittsmitte des Zugprüfstabes abgebildet. Um die FSM-Partikel sicherer zuzuordnen, wurden ergänzende REM-Aufnahmen des reinen

Flammschutzmittels PAPP angefertigt (siehe Abbildung 10-1). Bei dem Vergleich der REM-Aufnahmen nach der ersten und dritten Extrusionsstufe wird deutlich, dass weniger FSM-Partikel erkennbar sind, wodurch eine Erhöhung der Dispergierung und Verringerung der Partikelgröße belegt wird.

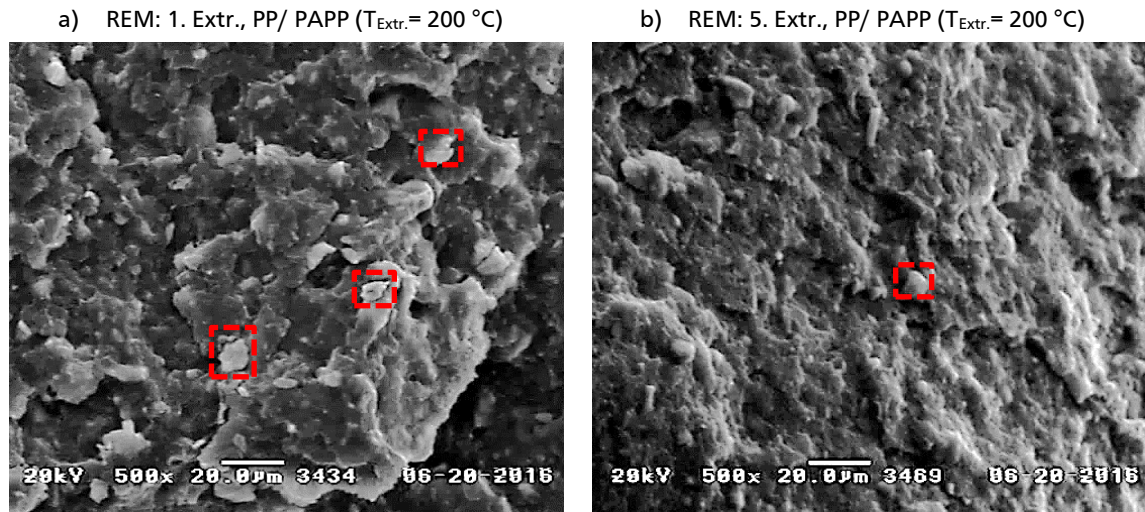


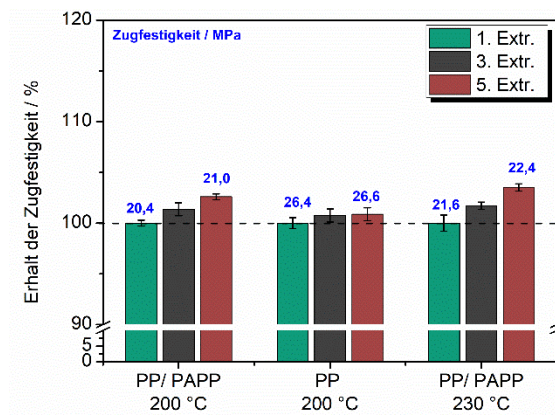
Abbildung 5-18: REM-Aufnahmen des Querschnittes nach dem Kaltbruch von 1,6 mm UL94-Prüfstäben nach der ersten (links) und 5. MFE (rechts) bei 200 °C Extrusionstemperatur.

In Abbildung 5-19 ist der Erhalt der Zugfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion der Extrusionsstufe dargestellt, wobei der E-Modul durch die wiederholte Verarbeitung nicht beeinflusst wird. Der Zusatz von 27,5 % PAPP in PP (1. Extr., 200 °C) führt zum Anstieg des E-Moduls von 1271 MPa (PP) auf 1988 MPa (PP/PAPP, 200 °C) und zur Verringerung der Zugfestigkeit von 26,6 MPa auf 20,7 MPa. Einen signifikanten Einfluss zeigt der FSM-Zusatz in der Bruchdehnung, welche von 224 % auf 23 % verringert wird.

Bei der Betrachtung der Zugfestigkeit (a) zeigt sich ein geringfügigerer Anstieg in Abhängigkeit von der Temperatur und den Verarbeitungszyklen. In gleicher Weise erfolgt eine Abnahme der Bruchdehnung (b), die sehr gut mit dem Anstieg der MVR-Werte und mit der Abnahme der gewichtsmittleren Molekulargewichte korreliert. Bei der PP-Referenzprobe ist die Kennwertänderung am stärksten ausgeprägt und auf molekulare Kettenspaltungen der PP-Matrix zurückzuführen. Auch in der Literatur wird bei PP eine Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur und den Verarbeitungszyklen auf die Bruchdehnung gefunden<sup>[92]</sup>, welche auch in dieser Arbeit auf eine Verringerung der Molekulargewichte zurückzuführen ist. Kürzere Ketten sind mobiler und führen zu höheren Kristallinitäten, wodurch die Zugfestigkeit ansteigt. Die Erhöhung der Kristallinität mit steigender Anzahl an Extrusionen kann allerdings

bei PP/PAPP mittels DSC nicht nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 10-15). Eine weitere Begründung besteht darin, dass sich die nachgewiesene Erhöhung der Dispergierung und Verringerung der Partikelgrößenverteilung positiv auf die Zugfestigkeit auswirkt. Als sehr hilfreicher Indikator für die Materialversprödung stellt sich daher vor allem die Verringerung der Bruchdehnung dar. Hier zeigt sich, dass eine Extrusionstemperatur von 230 °C bei PP/PAPP eine signifikante Verschlechterung der Bruchdehnung zur Folge hat, welche sehr gut mit den Ergebnissen der MVR-Messung und GPC-Analyse korreliert.

a) Erhalt der Zugfestigkeit



b) Erhalt der Bruchdehnung

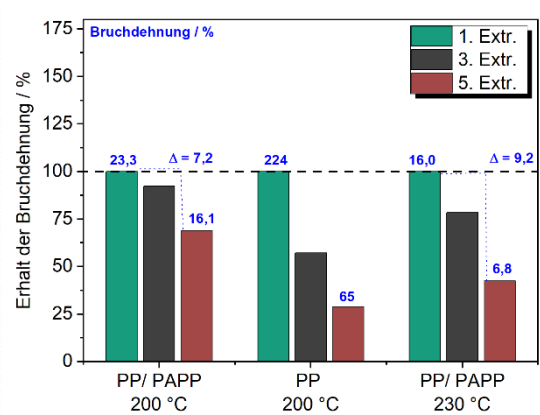


Abbildung 5-19: Einfluss der Mehrfachextrusion von PP/PAPP und der PP-Referenzprobe auf den Erhalt der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung bei 200 °C und 230 °C Extrusionstemperatur.

In Tabelle 5-7 sind die Ergebnisse der UL94-Brandprüfung von 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern aufgelistet. Während das Rezyklieren bei 200 °C keinen Einfluss auf die Flammwidrigkeit zeigt, führt dagegen eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur auf 230 °C zu einer Verschlechterung des Brandverhaltens. Bei UL94-Prüfkörpern nach der dritten Extrusionsstufe führen brennend abfallende Tropfen zu einer gemischten V-0/V-2 Klassifizierung. Nach der fünften Extrusion wird wieder eine „sichere“ V-0 Klassifizierung erreicht. Es ist davon auszugehen, dass die verbesserte Dispergierung der Verringerung der Schmelzviskosität entgegenwirkt, welche sich positiv auf die Wirksamkeit des Flammschutzmittels auswirken kann.<sup>[74]</sup> In Abbildung 5-20 sind die 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörper nach der bestandenen Brandprüfung gezeigt. Die Prüfkörper sind hierbei so ausgewählt, dass sie jeweils eine Probenserie (fünf Prüfkörper) bei den unterschiedlichen Verarbeitungsschritten und Extrusionstemperaturen sehr gut repräsentieren. Es fällt auf, dass sich die Kunststoffschmelze der UL94-Prüfkörper, welche bei 230 °C verarbeitet sind, länger ziehen, bevor sich die Schmelze verfestigt. Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit der

abnehmenden Schmelzviskosität (MVR nimmt zu), was eine höhere Tendenz zum Abtropfen bei der Brandprüfung erklärt.

Tabelle 5-7: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PP/PAPP nach der Mehrfachextrusion.

Formulierung Extrusions- temperatur	Extr.	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
200 °C	1	0,2 / 1,3	1,5	0 / 1	nein	V-0
	3	0 / 0,8	1,1	0 / 2	nein	V-0
	5	1,0 / 1,1	2,1	0 / 0	nein	V-0
230 °C	1	0,0 / 1,6	7,9	0 / 2	nein	V-0
	3	0 / 4,0	4,0	0 / 5	ja	2x V-0 3x V-2
	5	0,5 / 1,6	2,2	0 / 4	nein	V-0

Extr.= Extrusionsstufe

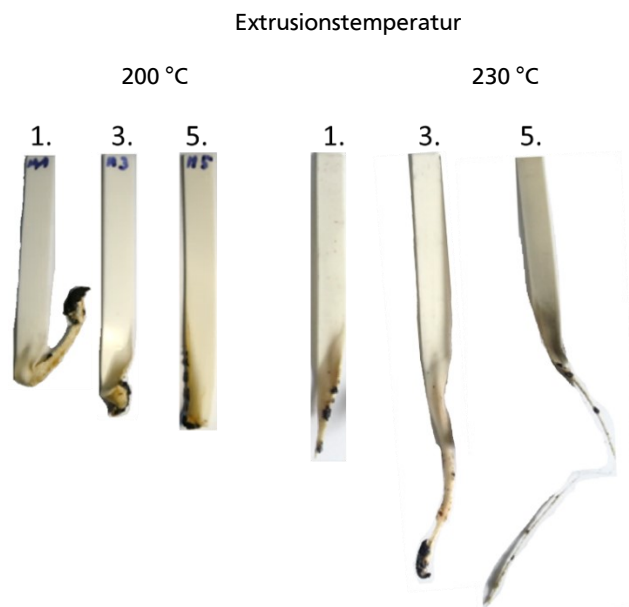


Abbildung 5-20: Fotografische Aufnahmen von 1,6 mm UL94-Prüfkörpern nach der vertikalen UL94-Brandprüfung. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 230 °C zieht sich die Kunststoffschmelze nach der zweiten Beflammung länger.

Eine weitere Brandprüfung wird mittels Cone-Messungen mit einer Bestrahlungsstärke von 50 kW·m<sup>2</sup> durchgeführt. Dazu werden Probenplatten mit den Abmessungen von 100 mm x 100 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Ergebnisse in Tabelle 5-8 zeigen keinen

Einfluss der Verarbeitungstemperatur als auch der Anzahl an durchlaufenen Extrusionsschritten. Von zentraler Bedeutung ist hierbei die totale Wärmefreisetzungsrate (THR, Total Heat Release Rate), die im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt.

Nach den bisherigen Erkenntnissen wird dem ersten Peak (I) die Bildung der Intumeszenzstruktur zugeordnet.<sup>[52,93]</sup> Diese stellt eine Barriere gegenüber Wärmestrahlung und brennbarer Gase dar, wodurch die Wärmefreisetzungsrate HHR (engl. Heat Release Rate) für kurze Zeit ein Plateau erreicht. Der erneute Anstieg, der zu Peak II führt, wird dem Abbau der Schutzschicht zugeordnet. Im Gegensatz zu den hier erhaltenen Ergebnissen, welche konstante Cone-Ergebnisse liefern, führten Amera et al. ähnliche Untersuchungen an einem Polypropylen/Polyamid-6/Ammoniumpolyphosphat durch. Dabei stellten sie fest, dass in Folge der Mehrfachextrusion die HRR des Peak I ansteigt (vgl. Abbildung 5-21). Die Erhöhung der HRR korrespondiert mit einer schlechter ausgebildeten Schutzschicht.<sup>[52]</sup> Auch bei der Mehrfachextrusion eines PP/PA-6/APP/EVA-Blend wurde der gleiche Trend in der HHR gefunden. Für die Erhöhung der HRR von Peak I wird die Verringerung der Schmelzviskosität als mögliche Begründung angeführt, die zu einer schlechteren Formbarkeit der Intumeszenzstruktur führt.<sup>[53]</sup>

Die Verringerung des Aufschäumverhaltens der erhaltenen Cone-Rückstände in Abbildung 5-22, korreliert sehr gut mit den TGA-Rückständen in Abbildung 5-17. Mit zunehmender Anzahl an Verarbeitungszyklen und höherer Verarbeitungstemperatur wird eine Abnahme im Aufschäumvolumen beobachtet. Ein weiterer Grund für die Abnahme des Aufschäumverhaltens besteht in einer verarbeitungsbedingten Schädigung des Flammschutzmittels, insbesondere der Treibmittel-Komponenten Piperazin und Melamin (siehe Tabelle 8-2, S. 131). Allerdings kann diese Vermutung anhand der durchgeführten Analysen nicht nachgewiesen werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass nur durch einen funktionierenden Intumeszenz-Mechanismus die Flammwidrigkeit für ein Rezyklat sichergestellt werden kann.

Tabelle 5-8: Einfluss der Mehrfachextrusion auf das Brandverhalten bei der Cone-Kalorimetrie von PP/PAPP

Verarbeitungstemperatur	200 °C			230 °C		
Extrusionsstufe	1.	3.	5.	1.	3.	5.
PHRR: peak heat release rate, [kW/m <sup>2</sup> ]	190,3	170,6	197,7	180,5	206,3	187,7
MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	86,5	74,4	83,9	78,6	83,7	87,7
THR: total heat released [MJ/m <sup>2</sup> ]	72,8	62,5	74,8	62,3	72,8	70,3

Prüfparameter: 50 kW · m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke, 20 min Prüfzeit, Plattenabmessung: (100 x 100 x 3) mm

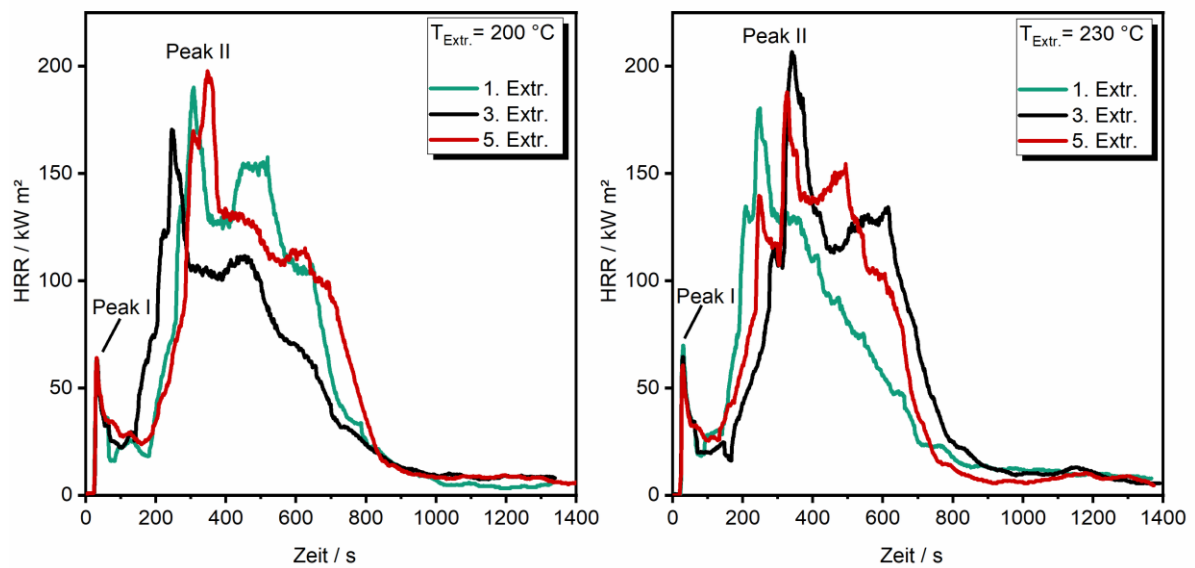


Abbildung 5-21: Einfluss der Mehrfachextrusion bei 200 °C (links) und 230 °C (rechts) Extrusionstemperatur auf die HRR (engl. Heat Release rate, Wärmefreisetzungsrate).

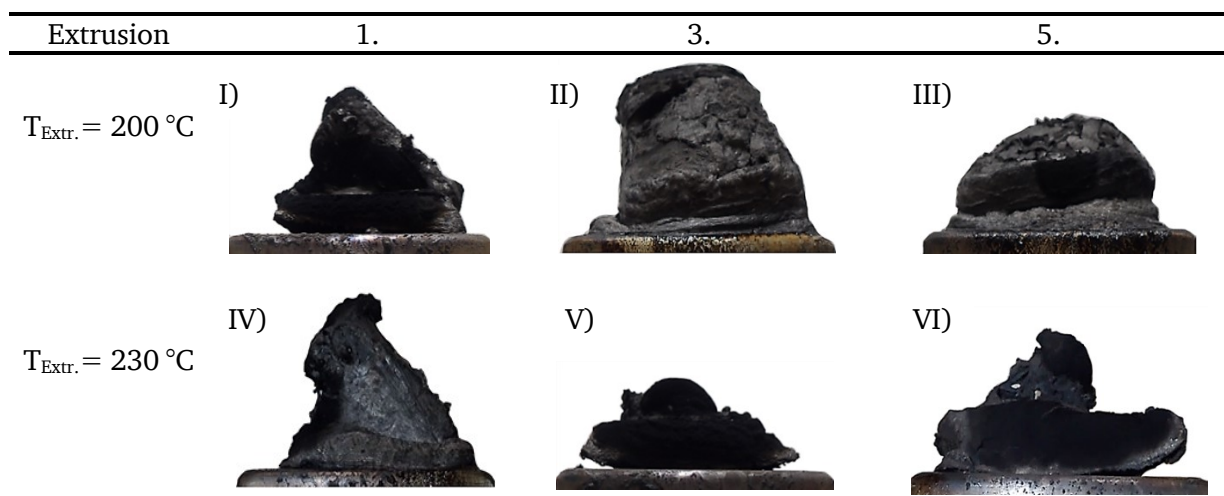


Abbildung 5-22: Rückstände der Cone-Messungen der Mehrfachextrusion bei 200 °C und 230 °C Extrusionstemperatur.

### 5.2.3.2 Fazit

Mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen und zunehmender Verarbeitungstemperatur zeichnen sich bei PP/PAPP folgende Trends ab: Die Vergilbung nimmt zu und die Schmelzviskosität verringert sich. Letztere korreliert sehr gut mit der Verringerung der gewichtsmittleren Molekulargewichte, welche nach der fünften Extrusion in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur um  $30000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $T_{\text{Extr.}} = 200\text{ °C}$ ) beziehungsweise um

---

31000 g · mol<sup>-1</sup> ( $T_{\text{extr.}} = 230\text{ °C}$ ) reduziert werden. Mit der Verringerung der Molekulargewichte lässt sich wiederum sehr gut der Abfall der mechanischen Kennwerte erklären, welcher sich insbesondere in der reduzierten Bruchdehnung bemerkbar macht. Schon nach der ersten Extrusion zeichnet sich bei PP/PAPP eine signifikante Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur ab. In diesem Kontext beträgt die Bruchdehnung 23,3 % bei einer Verarbeitungstemperatur von 200 °C und nur noch 16,0 % bei Erhöhung der Temperatur auf 230 °C. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass bei flammgeschützten Kunststoffen schon geringe Änderungen der Schmelzviskosität zu drastischen Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften führen. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 200 °C blieb die bestmögliche Brandklassifizierung (V-0) nach fünf Extrusionen erhalten. Die Flammwidrigkeit wird jedoch bei einer höheren Verarbeitungstemperatur von 230 °C schlechter, wobei nach der dritten Extrusion eine gemischte V-0/V-2 erhalten wird. Es ist davon auszugehen, dass sich die nachgewiesene verbesserte Dispergierung des Flammschutzmittels positiv auf die Flammwidrigkeit auswirkt, wodurch das Wiedererreichen der bestmöglichen Klassifizierung (V-0) nach der fünften Extrusion resultiert. Bei der visuellen Betrachtung von Rückständen aus der TGA- und Cone-Messung wird eine Abnahme des Aufschäumverhaltens mit zunehmender Anzahl an Extrusionsschritten sowie höherer Verarbeitungstemperatur gefunden, was mit der Zunahme der MVR-Werte korreliert. Es wird davon ausgegangen, dass die Verringerung der Schmelzviskosität den Hauptgrund für das abnehmende Aufschäumverhalten (Intumeszenz) darstellt.<sup>[53]</sup>





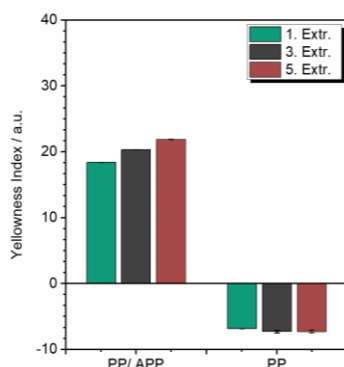


#### 5.2.4.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

Die Mehrfachextrusion von Polypropylen/Ammoniumpolyphosphat (PP/APP) als auch der PP-Referenzprobe wird bei 230 °C Verarbeitungstemperatur durchgeführt. Das Vorhandensein verarbeitungsbedingter Degradationsprozesse wird bei PP/APP im optischen Erscheinungsbild gefunden. Mit steigender Anzahl an Extrusionen verdunkeln sich die Proben, wobei in gleicher Weise der Yellowness Index zunimmt (vgl. Abbildung 5-24). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Yellowness Index nach der Methode E313 (siehe Abschnitt 8.8.3) generell nur für eine nahezu weiße und undurchsichtige Probe definiert ist. Aus diesem Grund sind die YI-Werte der PP-Referenzprobe nur bedingt aussagekräftig und ein direkter Vergleich zur PP/APP ist nicht möglich. Hinsichtlich der PP-Referenzprobe lässt sich jedoch festhalten, dass keine Abhängigkeit von der Extrusionsstufe bei dem YI und dem optischen Erscheinungsbild der Probekörper festzustellen ist. Negative YI-Werte deuten darauf hin, dass eine Probe nach Gl. 8-1 bläulich erscheint. Der Vergleich von PP/APP mit der PP-Referenzprobe (ohne APP) lässt darauf schließen, dass das Flammenschutzmittel mit der Verfärbung in Verbindung steht.

Braun et al. stellten bei der künstlichen Bewitterung von PP/APP-Formulierungen ebenso eine bräunlich-beige Verfärbung mit steigender Lagerungsdauer fest. Gleichwohl verschlechterten sich die flammwidrigen Eigenschaften bei der Brandprüfung im Cone-Kalorimeter. Als Gründe wurden sowohl die Hydrolyse von Ammoniumsalzen als auch der Abbau enthaltener Synergisten genannt. Da sich ein zugesetzter Lichtschutzstabilisator positiv auf den Erhalt des Flammschutzes auswirkte, welcher lediglich die Autoxidation in der Polymermatrix inhibiert, wird die Degradation des Flammenschutzmittels als Hauptursache für die Verschlechterung des Brandverhaltens angeführt.<sup>[56]</sup>

a) Yellowness Index



b) Verfärbung der 1,6 mm UL94-Pk.

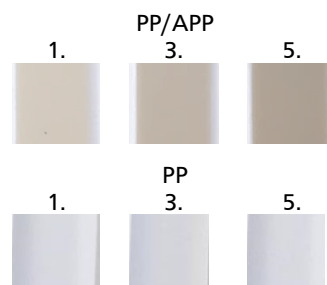


Abbildung 5-24: Yellowness Index von PP mit und ohne APP in Abhängigkeit von der Anzahl an Extrusionen (a) und die Verfärbung der 1,6 mm UL94-Prüfkörpern (b).

---

In Abbildung 5-25 ist der Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate (a) und der OIT (b) in Abhängigkeit von der Anzahl durchlaufener Extrusionen dargestellt. Nach der ersten Extrusion weisen beide Compounds eine vergleichbare Oxidationsstabilität der Schmelze auf ( $OIT_{PP} = 77$  min,  $OIT_{PP/APP} = 87$  min). Dagegen nimmt der MVR des Primärmaterials durch den Zusatz von 30 % APP von  $9,8 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  (PP) auf  $5,6 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  (PP/APP) ab. Hierbei behindern die APP-Partikel das Abgleiten der Polymerketten während der MVR-Messung, wodurch die Schmelzviskosität zunimmt. Generell sind die rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe von mehreren Faktoren abhängig. Neben dem Fließverhalten der Matrixpolymere und den Eigenschaften der dispersen Phase ist auch die Wechselwirkung zwischen Polymer/Füllstoff sowie zwischen den einzelnen Feststoffpartikel und der dispersen Phase von Relevanz.<sup>[95]</sup>

Bei der Mehrfachextrusion nimmt der MVR der PP-Referenzprobe nach fünf Extrusionen geringfügig zu und die OIT um ca. 20 % ab. Der Vergleich mit PP/APP zeigt dagegen nach der dritten Extrusionsstufe einen überproportionalen Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate und eine kontinuierliche Abnahme der OIT um 30 %.

Einerseits lässt sich die Verringerung der Oxidationsstabilität bei PP/APP im Vergleich zur Referenzprobe mit der höheren Viskosität der Schmelze durch den APP-Zusatz erklären. Dadurch sind die mechanischen Belastungen auf die Kunststoffschmelze während der Extrusion bei PP/APP höherer als bei der PP-Referenzprobe, wodurch der Kettenabbau begünstigt wird. Da hierbei die Radikalkonzentration erhöht wird, werden die Stabilisatoren schneller verbraucht und die Oxidationsstabilität nimmt ab. Andererseits lässt sich die Abnahme der OIT bei APP-Zusatz auch durch Sorptionsprozesse erklären, welche bereits in Kapitel 5.2.1.1 erläutert wurden. Der zugesetzte Stabilisator adsorbiert hierbei auf der Oberfläche des Flammschutzmittels.<sup>[39]</sup> Damit sinkt dessen Konzentration in der Polymermatrix, wodurch Degradationsprozesse wie der Kettenabbau begünstigt werden. Bei jedem Extrusionsschritt werden hierbei die APP-Partikel erneut mit dem Stabilisator in Kontakt gebracht, wodurch eine Interaktion und damit auch die Sorption stattfinden kann.

Um den zu erwartenden Kettenabbau bei PP/APP nachzuweisen und damit den Anstieg der MVR-Werte zu erklären, werden Proben nach der ersten und dritten Extrusionsstufe mittels Gel-Permeations-Chromatographie analysiert.

a) Erhalt des MVR (230 °C, 2,16 kg)

b) Erhalt der OIT (230 °C)

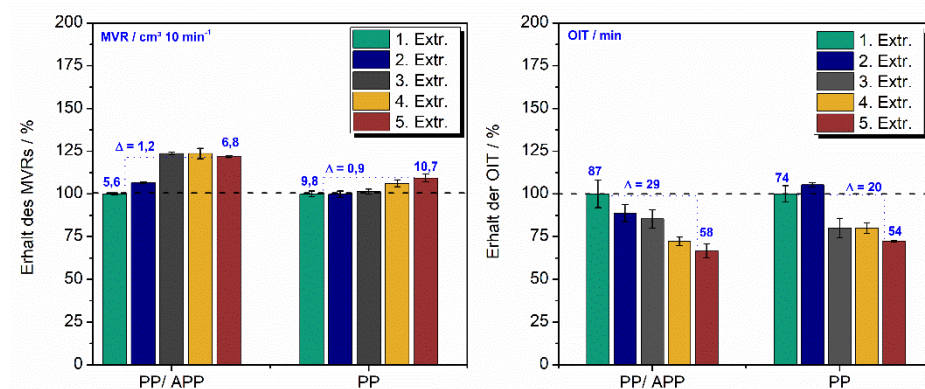


Abbildung 5-25: Einfluss der Mehrfachextrusion auf die Schmelze-Volumenfließrate (a) und die Oxidations-Induktionszeit (b) von Polypropylen mit und ohne Ammoniumpolyphosphat (APP).

Für alle Proben wird eine monomodale Molekulargewichtsverteilung erhalten, welche in Abbildung 5-26 dargestellt ist. Der erwartete Kettenabbau lässt sich durch die Verringerung des gewichtsmittleren Molekulargewichts von  $391000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf  $384000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  verifizieren.

Allerdings wird das gewichtsmittlere Molekulargewicht mit  $7000 \text{ g/mol}$  (PP/APP) nach fünf Extrusionen deutlich weniger reduziert als bei PP/PAPP ( $T_{\text{Extr.}} = 230 \text{ °C}$ ) mit  $31000 \text{ g/mol}$  aus Kapitel 5.2.3.1. Damit ist bei PP/APP die verarbeitungsbedingte Schädigung der Polymermatrix weniger stark ausgeprägt, was auch im Einklang mit der Zunahme der MVR-Werte von  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  (PP/APP) und  $2,5 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  für PP/PAPP nach fünf Extrusionen steht.

Schädigungen der Polymermatrix können sich auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten als auch auf das thermisch-oxidative Abbauverhalten auswirken (siehe Kap. 4.4). Anhand der durchgeführten Untersuchungen mittels DSC- und TGA- Analyse werden allerdings keine signifikanten Unterschiede im Schmelz- und Kristallisationsverhalten (vgl. Tabelle 10-18, S. 173) sowie im thermisch und thermisch-oxidativen Abbauverhalten (Tabelle 10-19, S. 173) festgestellt.

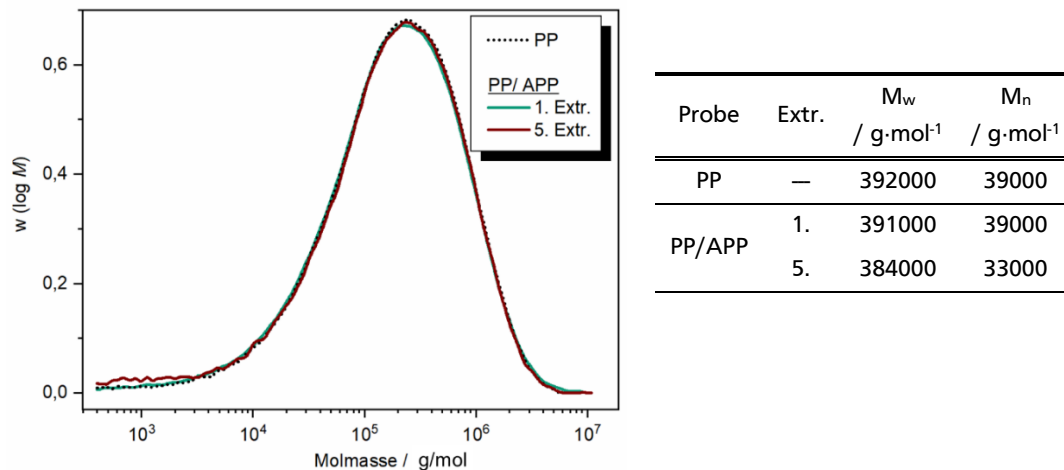


Abbildung 5-26: Molekulargewichtsverteilung von PP/APP nach der Mehrfachextrusion (IR-Signal) sowie die dazugehörigen mittleren Molekulargewichte und Polydispersitätsindizes (PDI).

In Abbildung 5-27 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe dargestellt. Der Zusatz von 30 % APP in PP führt zum Anstieg des E-Moduls von 1859 MPa (PP) auf 2591 MPa (PP/APP) und zur Verringerung der Zugfestigkeit von 40,5 MPa auf 26,5 MPa. Ein massiver Einfluss zeigt sich vor allem in der Bruchdehnung, welche von 111 % auf 15 % reduziert wird.

Klassischerweise wird bei der Mehrfachextrusion von Polypropylen ein Anstieg des E-Moduls und der Zugfestigkeit gefunden. Er wird damit begründet, dass es bei der Schmelzverarbeitung zu Kettenverschlaufungen kommt, wodurch schlussendlich Kettenbrüche initiiert werden.<sup>[96]</sup> Kürzere Ketten begünstigen die Kristallisation, wodurch die Steifigkeit (E-Modul) und Zugfestigkeit ansteigen, wohingegen die Bruchdehnung abnimmt. Letztere wird auch durch die Anwesenheit von kürzeren Polymerketten reduziert, welche eine geringe Abgleitstrecke aufweisen.<sup>[30]</sup>

Allerdings wird bei PP/APP kein signifikanter Anstieg der Kristallinität gefunden (vgl. Tabelle 10-18). Die Erhöhungen der mechanischen Kennwerte, insbesondere der Bruchdehnung, ist daher auf eine bessere Dispergierung der Feststoffpartikel (APP) zurückzuführen. Nicht ausgeschlossen werden kann jedoch, dass eine Komponente im Flammenschutzmittel degradiert und bei angelegter Zug-Beanspruchung als Gleitmittel fungiert. Diese Hypothese würde allerdings den UL94-Brandergebnissen widersprechen. Bei den Untersuchungen der flammwidrigen Eigenschaften von PP/APP nach der Mehrfachverarbeitung stellt sich heraus, dass die bestmögliche Klassifizierung nach UL94-Vorgaben (V-0) erhalten bleibt (vgl. Tabelle 10-20, S. 173).

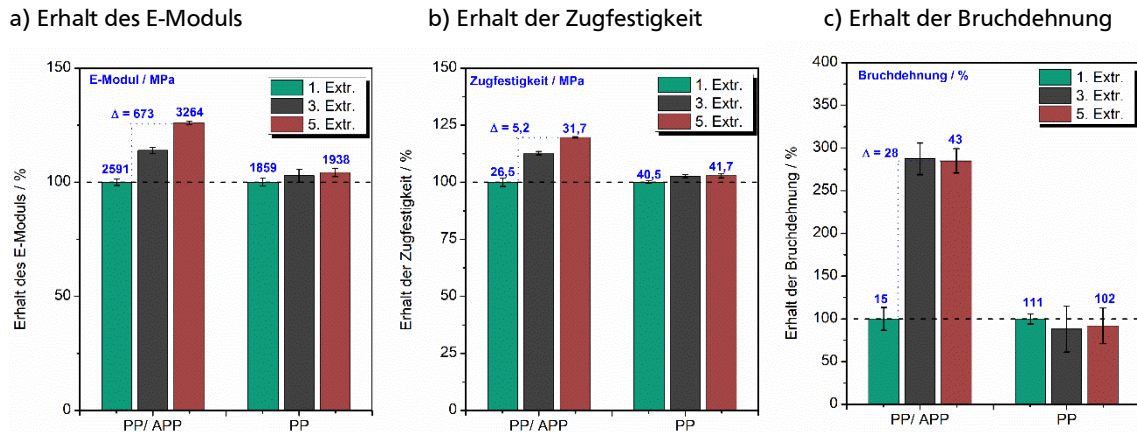


Abbildung 5-27: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung) des PP-Homopolymers mit und ohne APP bei 230 °C Verarbeitungstemperatur.

#### 5.2.4.2 Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen

Beschleunigte Alterungsversuche werden bei 135 °C unter thermisch-oxidativen Bedingungen durchgeführt. Die Gesamtlagerungsdauer bei Prüfkörpern und Granulaten beträgt 960 h mit einem Entnahmezeitraum von 240 h für Prüfkörper und 480 h für Granulate.

Bei der visuellen Bewertung der UL94-Prüfkörper zeigen sich bei der PP/APP-Formulierung analog zur Mehrfachextrusion eine signifikante Materialverfärbungen nach 960 h Alterungsdauer (siehe Abbildung 5-28, b). Aufgrund des höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses erfahren Granulate eine stärkere thermisch-oxidative Belastung, welche sich in einer dunkleren Verfärbung in den spritzgegossenen Prüfkörpern äußert. Bei der PP-Referenzprobe ohne APP wird dagegen optisch nur eine schwache Vergilbung beobachtet.

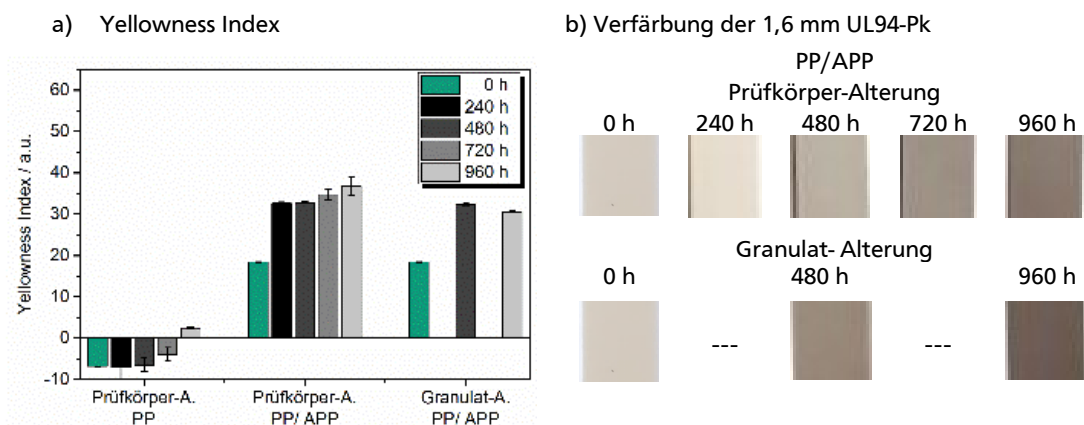


Abbildung 5-28: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung auf den Yellowness Index (a) von PP/ APP nach der Prüfkörper- und Granulat-Alterung und der PP-Referenzprobe ohne APP. Ebenso ist die dazugehörige Verfärbung der 1,6 mm UL94-Prüfkörpern PP/ APP abgebildet (b).

Infolge der beschleunigten Alterung kommt es bei der PP-Referenzprobe als auch bei PP/APP zu einem Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate, welcher auf den PP-Kettenabbau zurückzuführen ist. Die Oxidations-Induktionszeit (OIT) von PP/APP wird an 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern nach der Prüfkörper- und Granulat-Alterung bestimmt (b). Prüfkörper, welche aus gealtertem Granulat hergestellt sind, weisen bei gleicher Lagerungsdauer eine höhere OIT auf als direkt gealterte Prüfkörper.

Dieser Trend lässt sich darauf zurückführen, dass direkt gealterte Prüfkörper im Vergleich zum Granulat Korn bereits zu Beginn der Ofenalterung eine höhere Vorschädigung durch den zusätzlichen Verarbeitungsschritt (Spritzguss) aufweisen. Degradationsprozesse bei der Verarbeitung prägen entscheidend das Alterungsverhalten eines Kunststoffes im Gebrauch,<sup>[30, S. 315–316]</sup> wobei letzteres durch die beschleunigte Ofenalterung nachgestellt wird. Es lässt sich festhalten, dass bei der beschleunigten Alterung PP/APP nicht alleine das Oberfläche/Volumenverhältnis der Proben den Alterungsfortschritt dirigiert und hierbei der Vorschädigung der Materialien eine besondere Bedeutung zukommt.

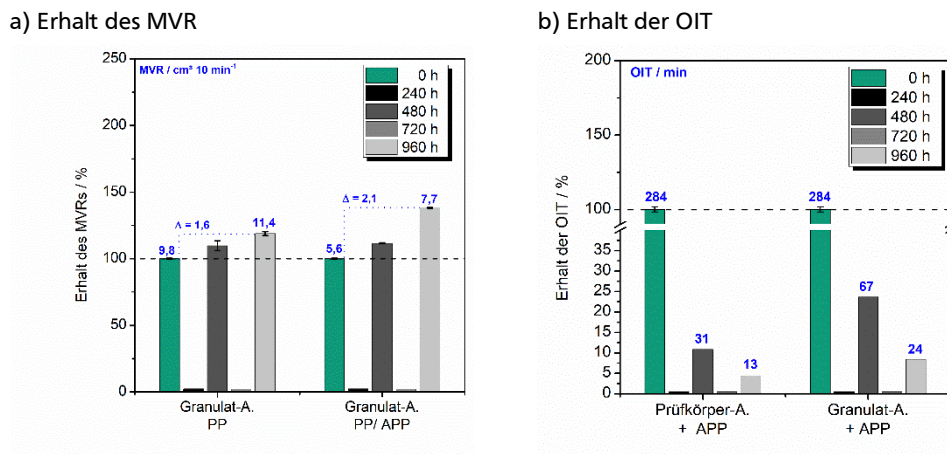


Abbildung 5-29: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung auf den MVR und OIT. Formulierungen Polypropylen-Homopolymer mit und ohne APP, Alterungsbedingungen: 135 °C, 960 h.

Erwartungsgemäß führt die physikalische Alterung bei gealterten Prüfkörpern zu einer Erhöhung der Kristallinität, welche aus der Schmelzenthalpie (2. Aufheizen) berechnet werden kann (siehe Kapitel 8.5.2). Auch bei der Granulat-Alterung liegt die Schmelzenthalpie oberhalb der nicht gealterten Probe, wobei physikalische Alterungsvorgänge (Nachkristallisation) in Folge der Schmelzverarbeitung auszuschließen sind. Ein möglicher Erklärungsansatz besteht darin, dass bei der Granulat-Alterung kürzere PP-Fragmente gebildet werden, welche die Kristallisation bei der Schmelzverfestigung (Spritzguss) begünstigen.



Tabelle 5-9: Einfluss der beschleunigten Alterung von PP/APP auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten.

Probe PP/APP	Alterungs- dauer / h	1. Abkühlung				2. Aufheizen				
		T <sub>KP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C	T <sub>SP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	W <sub>C</sub> / %	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C
Prüfkörper- Alterung	0	127,8	94,6	133,0	120,4	168,2	91,4	44	154,7	175,1
	480	128,7	100,2	133,59	119,9	167,68	108,5	52	153,6	175,6
	960	126,4	101,4	132,59	117,6	171,47	112,6	54	154,0	176,7
Granulat- Alterung	480	127,8	97,5	132,44	119,9	167,78	102,7	50	154,9	174,8
	960	125,6	99,3	129,97	118,0	166,66	105,7	51	158,2	173,8

\*Enthalpien korrigiert mit dem Anteil an Flammschutzmittel.

In Abbildung 5-30 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte als Funktion der Lagerungsdauer gezeigt. Bei der PP-Referenzprobe führt die Alterung der Zugprüfkörper zu einem sprunghaften Anstieg der Bruchdehnung nach 240 h Lagerungsdauer, welche bis 720 h auf nahezu dem gleichen Niveau verharrt, bevor sie infolge des thermische-oxidativen Abbaus wieder abnimmt (960 h).

Wyckoff et al. untersuchten den Einfluss der Ofentemperatur bei der 30-minütigen Temperung von PP-Folien und stellten identische Trends im mechanischen Verhalten fest, allerdings erst ab einer Temperatur >100 °C. Die Abnahme der Zugfestigkeit und die Erhöhung der Bruchdehnung von 17 % auf 25 % war bei 160 °C und damit knapp unterhalb der PP-Schmelzpeaktemperatur (T<sub>M, i-PP</sub> = 168 °C, Tabelle 5-9) am stärksten ausgeprägt. Als Begründung führten sie den Abbau von Eigenspannungen an.<sup>[97]</sup> Insbesondere bei spritzgegossenen Formteilen (Prüfkörpern), wo abhängig von der Wanddicke unterschiedliche stark ausgeprägte Schwindungsvorgänge stattfinden, treten häufig Eigenspannungen auf.<sup>[98]</sup> Unter 100 °C dominiert bei der Temperung von PP die Nachkristallisation als physikalischer Alterungsvorgang, welcher zu einer Reduktion der Bruchdehnung führt. Aus makroskopischer Betrachtung kommt es hierbei zu einer Änderung der PP-Morphologie, bei der sich die parakristalline Phase in Kristallite umwandelt.<sup>[99]</sup> Darüber hinaus wird als möglich Begründung die Umwandlung der instabileren, hexagonalen β-Modifikation in die thermodynamisch stabilere α-Modifikation angeführt.<sup>[97]</sup>

Im Vergleich dazu wird bei der Prüfkörper-Alterung von PP/APP kein Einfluss auf die mechanischen Kennwerte gefunden. Es ist anzunehmen, dass der hohe Zusatz an Flammschutzmitteln von 30 % die Bildung von Eigenspannungen reduziert. Ein abweichendes

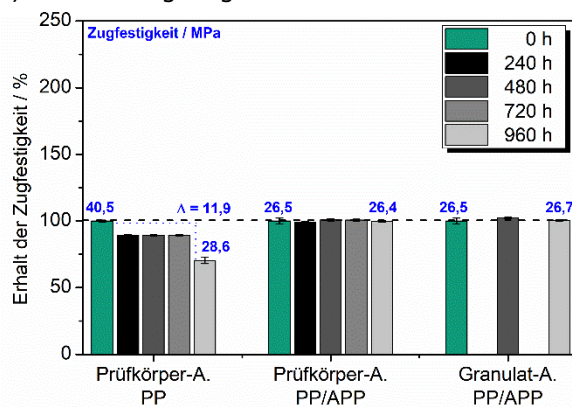
---

Verhalten zeigt sich allerdings in der Bruchdehnung bei Zugprüfkörpern, welche aus gealtertem Granulat hergestellt sind. Mit hoher Wahrscheinlichkeit lässt sich dieses Verhalten auf die Anwesenheit von Fehlstellen (Gasblasen) im Zugprüfkörper zurückführen, welche einen vorzeitigen Bruch der Prüfkörper hervorrufen. Bei rund 20 % der getesteten Prüfkörpern lassen sich bereits bei der visuellen Begutachtung der Bruchkanten kreisrunde Hohlräume erkennen, welche auf eingeschlossene Gasblasen beim Spritzguss hinweisen. Hier liegt die Bruchdehnung in einem Bereich von nur 5 % bis 8 %, weshalb diese Messungen nicht in die Auswertungen einbezogen werden. Auch eine Optimierung der Spritzgussparameter führt hierbei nicht zum gewünschten Erfolg. Bei den restlichen 80 % der Proben wird davon ausgegangen, dass die Gasblasen so klein sind, dass sie an der rauen Bruchkante mit dem bloßen Auge nicht mehr zu identifizieren sind. Gasblasen weisen auf leichtflüchtige Zersetzungsprodukte während des Spritzgussprozesses hin und können sowohl von der Polymermatrix als auch von dem Flammenschutzmittels stammen. Die Bildung von Gasblasen aufgrund hoher Anteile an kurzkettigen, leichtflüchtigen PP-Fragmenten ist als unwahrscheinlich anzusehen. Diese würden sich bereits während der Ofenalterung aufgrund der hohen Temperatur von 150 °C verflüchtigen. Weit wahrscheinlicher ist daher, dass die Gasblasen in Zusammenhang mit dem Flammenschutzmittel stehen. Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, weisen kürzere APP-Ketten im Vergleich zu langkettigem APP eine geringe thermische Stabilität auf. Nimmt der Anteil von kurzkettigem APP bei der Granulat-Alterung zu, führt die hohe thermische Belastung beim Spritzguss zur Freisetzung leichtflüchtiger Abbauprodukte wie Ammoniak. Der erneute Anstieg der Bruchdehnung (480 h auf 960 h) lässt sich darauf zurückführen, dass aufgrund optimierter Spritzgussbedingungen der Einfluss von Gasblasen etwas verringert werden konnte.

Im Vergleich dazu bleibt bei gealterten PP/APP-Prüfkörpern nach 960 h die Bruchdehnung konstant, obwohl es nachweislich zu einer Erhöhung der Kristallinität kommt (vgl. Tabelle 5-9, 2. Aufheizen). Beim Vergleich der Bruchdehnung gealterter Zugprüfkörper nach 240 h kann weiterhin gefolgert werden, dass das Flammenschutzmittel bei der Schmelzverfestigung das Auftreten von Eigenspannungen reduziert. Die FSM-Partikel verringern hierbei die Materialschrumpfung und könnten zugleich den Kristallisationsprozess durch heterogene Keimbildung begünstigen.



a) Erhalt der Zugfestigkeit



b) Erhalt der Bruchdehnung

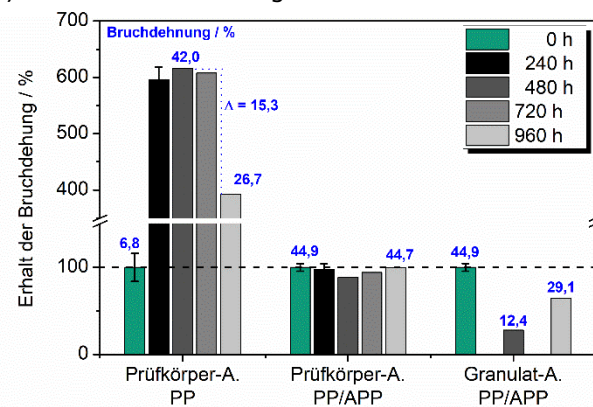


Abbildung 5-30: Einfluss der Ofenalterung auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von gealterten Zugprüfkörpern und Granulaten mit anschließendem Spritzguss zu Zugprüfkörpern. Formulierungen Polypropylen-Homopolymer mit und ohne Ammoniumpolyphosphat (APP), Altersbedingungen: 135 °C, 960 h.

Die Ergebnisse der vertikalen UL94-Brandprüfung sind in Tabelle 5-10 aufgelistet. Nach 960 h Alterungsdauer ist bei gealterten Prüfkörpern eine geringfügige Verschlechterung der Flammwidrigkeit festzustellen, wobei einzelne UL94-Prüfkörper brennend abtropfen und die Baumwollwatte entzünden (V-2). Über die gesamte Lagerungszeit betrachtet kann eine „sichere“ V-0-Klassifizierung nicht erreicht werden. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit der Vermutung, dass APP während der Ofenalterung degradiert. Eine mögliche Begründung für die Verbesserung der Flammwidrigkeit bei der Granulat-Alterung von PP/APP nach 960 h verglichen mit 480 h stellt die Verringerung Schmelzviskosität dar (vgl. Abbildung 5-29), welchem dem APP-Abbau entgegenwirkt.

Tabelle 5-10: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PP/ APP nach der beschleunigten Ofenalterung bei 135 °C.

Formulierung PP/APP	Alterungs- dauer / h	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
PK	0	1,0 / 18,1	19,1	0 / 4	nein	V-0
	240	0 / 17,1	17,1	1 / 0	nein	V-0
	480	0,5 / 12,2	12,7	0 / 3	nein	V-0
	720	0 / 10,5	10,5	3 / 0	nein	V-0
	960	0,5 / 16,3	16,8	0 / 1	ja	2x V-0, 3x V-2
GA	480	0 / 18,4	18,4	2 / 1	ja	4x V-0; 1x V-2
	960	0 / 7,7	7,7	4 / 1	nein	V-0

---

#### 5.2.4.3 Fazit

Die Mehrfachextrusion von PP/APP führt zur Erhöhung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung. Es ist davon auszugehen, dass sich dieser Trend auf eine bessere Dispergierung des Flammenschutzmittels zurückführen lässt. Dies wirkt dem Kettenabbau entgegen, welcher durch einen ansteigenden MVR und eine Verringerung des gewichtsmittleren Molekulargewichts (GPC-Analyse) um  $7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  verifiziert werden konnte. Trotz der aufgetretenen Materialveränderungen bleibt die bestmögliche Brandklassifizierung nach UL94 (V-0) erhalten.

Bei der beschleunigten Ofenalterung zeigt sich, dass mit zunehmender Lagerungsdauer die Schmelze-Volumenfließraten von PP/APP als auch von der PP-Referenzprobe kontinuierlich ansteigen und mit dem Voranschreiten des PP-Kettenabbaus zu begründen sind. Während der E-Modul und die Zugfestigkeit nach der Prüfkörper- und Granulat-Alterung konstant bleiben, zeigt sich ein signifikanter Abfall der Bruchdehnung bei der Granulat-Alterung. Hier ist davon auszugehen, dass es bei der Herstellung der Zugprüfkörper aus gealtertem Granulat zur Bildung von Fehlstellen in Form von eingeschlossenen Gasblasen kommt. Teilweise konnten diese mit dem bloßen Auge bei der Betrachtung der Bruchkanten von Zugprüfkörpern identifiziert werden. Es wird angenommen, dass die Gasblasen aus der thermischen Zersetzung von kurzkettigem APP bei der Schmelzverarbeitung (Spritzguss) resultieren, wobei es sich klassischerweise um Ammoniak handelt. Da auch die Bildung von Gasblasen im Prüfkörper nicht durch die Optimierung der Spritzgussparameter reduziert wird, lässt sich an dieser Stelle keine klare Aussage über den Einfluss der Ofenalterung auf die Bruchdehnung bei der Granulat-Alterung treffen. Eine Verschlechterung des Eigenschaftsbildes zeigt sich sowohl bei der Granulat- als auch der Prüfkörper-Alterung hinsichtlich der Flammwidrigkeit. Bei der Brandprüfung nach UL94 wird nicht in jedem Entnahmezeitraum eine „sichere“ V-0-Klassifizierung erreicht, welche einerseits auf eine Degradation von APP, andererseits auf die Verringerung der Schmelzviskosität zurückzuführen ist.

---

### 5.3 Untersuchung von einem PC/ABS-Blend/ FP 900 für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik

Polycarbonat-Formulierungen werden klassischerweise mit aromatischen Phosphaten flammgeschützt. Resorcinol-bis(-diphenylphosphat) RDP hat sich hierbei für den Einsatz in PC/ABS-Blends bewährt, wobei traditionell Polytetrafluorethylen (PTFE) als Anti-Tropfmittel zugesetzt wird. Im Brandfall wird durch den PTFE-Zusatz das Abtropfen der Kunststoffschmelze inhibiert. Dadurch kann wiederum die notwendige Menge an Flammenschutzmitteln im Compound, welche beispielsweise zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung notwendig wäre, deutlich reduziert werden.<sup>[100]</sup> Bei der Schmelzverarbeitung oberhalb von 200 °C erweichen die zugesetzten PTFE-Partikel und werden durch die Scherkraft bei der Extrusion längs zur Extrusionsrichtung orientiert. Dabei kommt es zu einer Volumenzunahme der Partikel um bis zu 500 %. Im Brandfall orientieren sich die PTFE-Mikrofibrillen in der Polymerschmelze erneut und bilden ein Netzwerk (Verschlaufungen), das das Abtropfen unterbindet.<sup>[101]</sup>

Arylphosphate wie RDP wirken in der Festphase, wobei sie die Fries-Umlagerung bei Polycarbonat katalysieren. Es wird davon ausgegangen, dass die gebildeten phenolischen Gruppen des Polycarbonats anschließend über eine Umesterung mit RDP reagieren.<sup>[102]</sup> Durch die Vernetzungsreaktionen wird eine Barrierschicht (Char) ausgebildet. In dieser Arbeit wird ein Bisphenol-A freier Phosphatester (FP 900) eingesetzt, welcher bei Raumtemperatur wachsartig vorliegt.

#### 5.3.1.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

Die Mehrfachextrusion des halogenfrei flammgeschützten PC/ABS-Blends wird bei einer Verarbeitungstemperatur von 260 °C mit entsprechender Zwischentrocknung durchgeführt.

Mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen (siehe Abbildung 5-31) kommt es zu einer Vergilbung der UL94-Prüfkörper, welche sehr gut mit dem und mit dem Yellowness Index korreliert. Sowohl für PC als auch ABS ist die Materialvergilbung eine typische Alterungserscheinung.<sup>[103,104]</sup> Aufgrund einer fehlenden PC/ABS-Referenzprobe ohne FSM-Zusatz kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, welchen Einfluss der Phosphatester (FP 900) auf die Verfärbung hat.

Die Einarbeitung von FP 900 im ersten Extrusionsschritt bewirkt einen signifikanten Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate, das unter Verarbeitungsbedingungen flüssig vorliegt. In diesem Kontext beträgt der MVR des reinen PC/ABS-Blends 12,1 cm<sup>3</sup>/10 min<sup>-1</sup> und nach Einarbeitung

der Additive  $30,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}^{-1}$ . Folglich trägt das Flammenschutzmittel FP 900 durch die Herabsetzung der Schmelzviskosität zu einer schonenden Verarbeitung bei.

Bei der Mehrfachextrusion nimmt der MVR von PC/ABS/FP 900 bis zur vierten Extrusionsstufe stetig zu, was zunächst auf eine Verringerung der Molekulargewichte hindeutet und dann ein Plateau erreicht. In der Literatur wird bei der Mehrfachverarbeitung von reinem PC/ABS-Blend (ohne FSM-Zusatz) ein gegenläufiger Trend beobachtet. Hierbei nehmen die MVR-Werte mit steigender Anzahl an Verarbeitungsschritten ab,<sup>[105]</sup> was auf einen Molekulargewichtsaufbau (Vernetzung) zurückzuführen ist. Es stellt sich im Verlauf dieser Arbeit heraus, dass die Abnahme der Schmelze-Volumenfließrate bei PC/ABS/FP 900 nicht mit dem Molekulargewicht der Polymermatrix zu begründen ist.

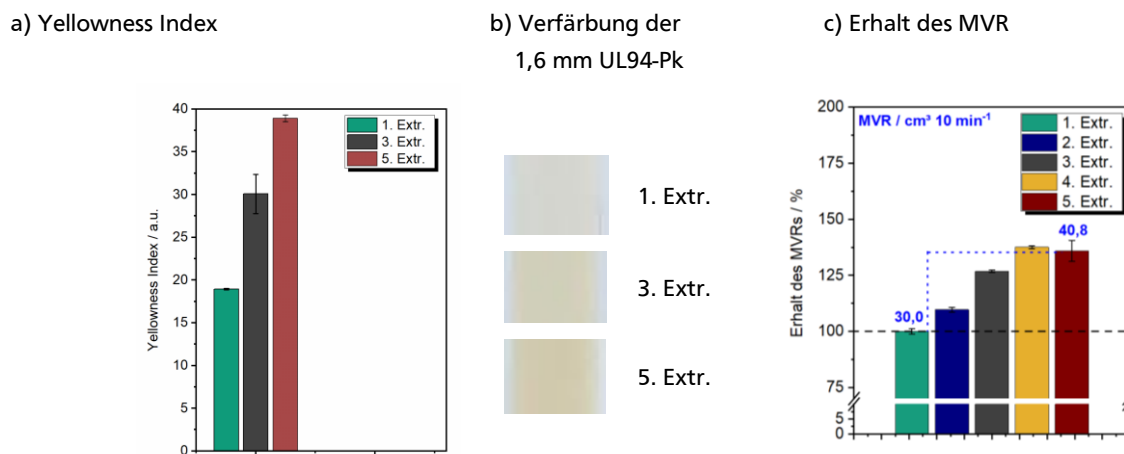


Abbildung 5-31: Einfluss der Mehrfachextrusion von PC/ABS/FP 900 auf den Yellowness Index und den Erhalt der Schmelze-Volumenfließrate.

Um die Ursache für den Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate näher zu beleuchten, werden die Extrudate in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA), in der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie in der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) analysiert. Chemische Umwandlungen im Extrudat können sich auf dessen Abbauverhalten auswirken. Hierzu werden TGA-Messungen bis  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  unter thermischen (Stickstoff) und thermischen-oxidativen Bedingungen durchgeführt. Erwartungsgemäß tritt unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre ein vorzeitiger Abbau ein, der bei dem Primärmaterial bei einem Masseverlust von 2 % rund  $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt. Im Rahmen der Messgenauigkeit hat das Rezyklieren bei identischer Prüfgasatmosphäre keinen Einfluss auf das Abbauverhalten als auch auf die Rückstandsbildung (vgl. Tabelle 10-23, S. 175). Eine verarbeitungsbedingte Schädigung des Flammenschutzmittels (FP 900) stellt einen weiteren möglichen Grund für den Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate dar, welche jedoch durch HPLC-Messungen ausgeschlossen werden

kann. Die HPLC-Messungen werden wie in Kapitel 8.7.2 beschrieben von den Extrudaten durchgeführt. Alle erhaltenen Chromatogramme zeigen einen ähnlichen Verlauf. In Tabelle 5-11 ist eine Übersicht der Ergebnisse aufgeführt, wobei der prozentuale Anteil für die Kettenlänge mit  $n=1$  dargestellt ist (FSM-Struktur, siehe S. 24). Ergänzend dazu wird der Gehalt an Fluor und Phosphor in den Extrudaten durch wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie bestimmt (WDS, engl. WDX). Anhand der Ergebnisse in Tabelle 5-12 lässt sich ein Verlust von PTFE als auch FP 900 beim Rezyklieren ausschließen.

Tabelle 5-11: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den mittleren Polymerisationsgrad ( $n$ ) von FP 900 (HPLC-Analyse der Extrudate).

Extrusion	Messung 1 / % ( $n=1$ )	Messung 2 / % ( $n=1$ )	Mittelwert / % ( $n=1$ )	$\bar{n}$
1.	73,0	73,6	$73,3 \pm 0,3$	1,3
3.	73,7	73,0	$73,3 \pm 0,4$	1,3
5.	73,0	73,0	$73,0 \pm 0,1$	1,3

$n$ = Polymerisationsgrad

Tabelle 5-12: WDS-Messung von PC/ABS/FP900 nach der Mehrfachextrusion.

Extrusion	1.	3.	5.
Intensität von P	$287 \pm 2,1$	$286 \pm 2,4$	$285 \pm 1,6$
Intensität von F	$0,026 \pm 0,0035$	$0,024 \pm 0,0042$	$0,026 \pm 0,0035$

Mittels GPC-Analyse werden die mittleren Molekulargewichte und PDI-Werte von der Polymermatrix (PC/ABS) in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe bestimmt. Hierzu befindet sich in Tabelle 5-13 eine Übersicht der Ergebnisse. Durch vergleichende Betrachtung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie der Polydispersitäts-Indices lässt sich ferner ein ausgeprägter Kettenabbau der Polymermatrix ausschließen. Allerdings kann bei der Probenpräparation für die GPC-Analyse eine interessante Beobachtung gemacht werden, welche den Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate erklären kann. Beim Auflösen der Extrudate in THF bildet sich ein Rückstand im Probenbehältnis, der in Abbildung 5-32 in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe gezeigt ist. Dabei handelt es sich um PTFE-Fasern, welche im Gegensatz zum eingesetzten PC/ABS-Blend in THF unlöslich sind.

Die PTFE-Rückstände in den Probengefäßen lassen vermuten, dass sich die PTFE-Fasern mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten verkürzen und/oder feiner in der Polymermatrix verteilt werden. Der Zusatz von PTFE (Neuware), wie später im nächsten Kapitel gezeigt werden kann, führt zu einer Verringerung der Schmelze-Volumenfließrate.

Eine verarbeitungsbedingte Schädigung der PTFE-Fasern, die zu einer veränderten fibrillären Struktur in der PC/ABS-Polymermatrix führen, stellt hierbei eine plausible Begründung für den gegenläufigen Trend (MVR nimmt zu) dar. Weiterhin lässt sich so das Erreichen des Plateaus nach der vierten Extrusionsstufe erklären. Mit zunehmender Verkürzung der PTFE-Fasern und der Entstehung von niedermolekularen PTFE, verringert sich der Einfluss auf die Schmelzviskosität. In der Literatur gibt es bis heute keinerlei Untersuchungen, welche sich mit der Struktur-Wirkungsbeziehung (Molekulargewicht, Modifikationen wie Vernetzungen etc.) von PTFE als Antitropfmittel sowie der verarbeitungsbedingten Schädigung beim Rezyklieren auseinandersetzen. Bei reinem und unmodifiziertem PTFE ist allerdings davon auszugehen, dass Bindungsbrüche vornehmlich in der Hauptkette stattfinden, da die C-C-Bindungsenergie geringer ist als die C-F-Bindungsenergie.<sup>[30, S. 373,106]</sup>

Tabelle 5-13: Vergleich der mittleren Molekulargewichte und Polydispersitäts-Indices ( $M_w/M_n$ ) von mehrfachextrudierten PC/ABS/FP 900.

Extrusion	$M_n$ / $g \cdot mol^{-1}$	$M_w$ / $g \cdot mol^{-1}$	PDI
1.	23000	50700	2,3
3.	23000	50900	2,2
5.	23000	50300	2,2

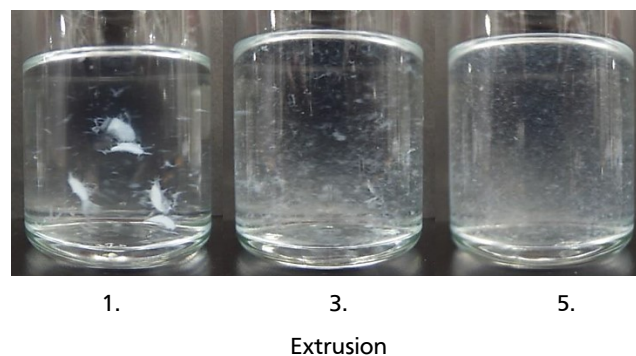


Abbildung 5-32: PTFE-Rückstände in den Probegefäßen bei dem Auflösen der PC/ABS/FP 900-Granulate in THF.

In Abbildung 5-33 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Anzahl durchlaufener Extrusionen dargestellt. Der E-Modul der Neuware (1. Extrusion) beträgt 2714 MPa und bleibt nach fünf Extrusionsstufen auf dem gleichen Kennwertniveau. Die Zugfestigkeit des Neumaterials liegt bei 53 MPa und nimmt nach vier weiteren Extrusionen um 5 % zu. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch bei der Bruchdehnung, welche für die Neuware 8,9 % beträgt. Zwar bleibt dieser Kennwert nach fünf Extrusionen nahezu unverändert, eine

geringfügige Schädigung macht sich jedoch in der Streubreite nach der dritten Extrusion bemerkbar.

Bisphenol A-Polycarbonat (PC) weist aufgrund seiner chemischen Struktur (vgl. S. 91, hoher Aromatenanteil, keine primären oder tertiären Wasserstoffatome) eine außerordentlich hohe thermische Stabilität auf, wodurch eine problemlose Verarbeitung  $>320\text{ °C}$  möglich ist. Weit höhere Temperaturen als auch eine zu hohe Scherbeanspruchung führen bei der Mehrfachverarbeitung zum Kettenabbau. Neben der Reduktion des Molekulargewichts tritt eine Versprödung des Materials auf.<sup>[30, S. 361–362]</sup> Im Vergleich dazu ist ABS aufgrund der vorhandenen Doppelbindung in der Polymerstruktur deutlich weniger alterungsbeständig. Allgemein nimmt mit steigender Anzahl an Verzweigungen, funktionellen Gruppen sowie Breite der Molekulargewichtsverteilung die Reaktionsempfindlichkeit eines Makromoleküls gegenüber Sauerstoff zu.<sup>[29,60,107]</sup> Der geringfügige Anstieg der Zugfestigkeit sowie die zunehmende Streubreite der Bruchdehnung ist sehr wahrscheinlich auf Vernetzungsreaktionen von ABS zurückzuführen.

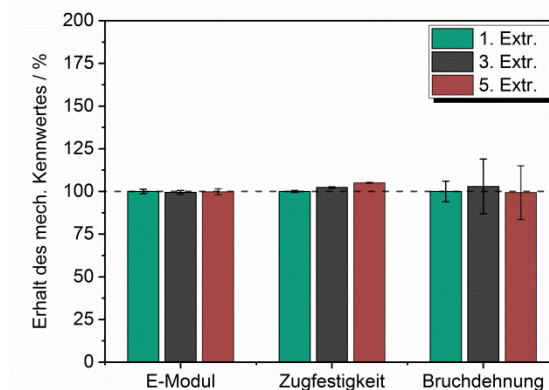


Abbildung 5-33: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PC/ABS/FP 900 auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung) bei einer Verarbeitungstemperatur von  $260\text{ °C}$ .

Drastische Auswirkungen hat die wiederholte Verarbeitung auf die Flammwidrigkeit bei der vertikalen UL94-Brandprüfung (siehe Tabelle 5-14). Bereits nach der dritten Extrusionsstufe kommt es zum Abfallen brennender Schmelztropfen, welche zur Entzündung der Baumwollwatte und damit zur V-2 Klassifizierung führen. Insgesamt nimmt jedoch auch das Tropfverhalten der Prüfkörper zu, welches mit dem Anstieg der Schmelz-Volumenfließrate und dem Schädigungsgrad des Anti-Tropfmittels (PTFE) korreliert.

Tabelle 5-14: Ergebnisse der UL94-Brandprüfung (1,6 mm) von mehrfachextrudiertem PC/ABS/FP 900.

Formulierung	EZ	t1 / t2 / s	$\sum$ t1 + t2 / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
PC/ABS-Blend FP-900	1	8,0 / 32,6	40,6	1 / 2	nein	V-0
	3	16,9 / 35,2	52,1	0 / 4	Ja	V-2
	5	1,5 / 45,3	46,8	0 / 5	ja	V-2

EZ= Extrusionsschritten

### 5.3.1.2 Verbesserung des Brandverhaltens

Um die Flammwidrigkeit von PC/ABS/FP 900 nach der Mehrfachverarbeitung wiederherzustellen, werden in das Kunststoffgranulat nach der fünften Extrusion erneut Additive eingearbeitet. Hierbei wird PTFE als Antitropfmittel, das Flammschutzmittel, allerdings mit anderer Molekulargewichtsverteilung (FP 800) und daher als Feststoff vorliegend, sowie beides in Kombination zugesetzt (siehe Tabelle 5-15). Der Wechsel des Flammschutzmitteltyps hat den Vorteil, dass es als Pulver am Mini-Extruder zudosiert werden kann. Da die rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze einen signifikanten Einfluss auf das Brandverhalten haben, werden auch die MVR-Werte bestimmt, die mit den Brandergebnissen in Tabelle 5-15 aufgelistet sind. Erwartungsgemäß führt der Zusatz des Phosphatesters zur Verringerung der Schmelzviskosität (MVR nimmt zu), wohingegen PTFE diese absenkt. Durch Einarbeitung von dem Anti-Tropfmittel PTFE, dem Flammschutzmittel FP 800 sowie beidem in Kombination in das Granulat der fünften Extrusionsstufe lässt sich wie erwartet die Flammwidrigkeit wieder verbessern. Eine „sichere“ V-0 Klassifizierung wie bei der Neuware wird allerdings nicht erreicht. Es lässt jedoch festhalten, dass die Tendenz zum brennenden Abtropfen der Kunststoffschmelze durch eine höhere Konzentration an Flammschutzmittel verringert wird.




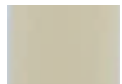






Tabelle 5-15: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) und Schmelze-Volumenfließrate nach Einarbeitung von PTFE, FP 800 sowie deren Kombination in das fünfte Extrudat von PC/ABS/FP 900.

PC/ABS/ FP 900 (5. Extr.)	MVR / $\text{cm}^{-1} \cdot 10$ $\text{min}^{-1}$	t1 / t2 / s	$\Sigma$ t1 + t2 / s	Tropfende Proben 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
ohne	40,1 ± 0,5	14,9 / 29,4	44,3	0 / 5*	ja	V-2
+ 2 % FP-800	47,2 ± 0,6	17,4 / 41,5	58,9	0 / 4*	nein	2x V-0 3x V-1
+ 3 % FP-800	59,2 ± 0,7	6,5 / 28,6	35,1	0 / 5*	nein	3x V-0 2x V-1
+ 0,2 % PTFE	30,7 ± 0,7	13,2 / 48,2	61,4	0 / 1*	nein	V1
+ 0,3 % PTFE	26,5 ± 0,7	2,8 / 63,7	66,5	0 / 4*	ja	3x V-1 2x V-2
+ 0,2 % PTFE + 2 % FP-800	33,0 ± 0,5	3,7 / 54,6	58,3	0 / 3*	ja	3x V-0 2x V-2
+ 0,2 % PTFE + 3 % FP-800	34,4 ± 0,5	3,9 / 59,0	62,9	1 / 2*	ja	4x V-1 1x V-2
+ 0,3 % PTFE + 3 % FP-800	38,1 ± 0,5	0 / 42,4	42,4	0 / 0	nein	4x V-0 1x V-1

\*brennendes Abtropfen beobachtet

### 5.3.1.3 Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen

Die optische Bewertung der Prüfkörper zeigt nach 960 h bei 100 °C Ofentemperatur eine ausgeprägte Verfärbung, welche bereits ein starkes Indiz für fortgeschrittene Alterungsprozesse darstellt. Dies ist insbesondere bei Prüfkörpern der Fall, welche aus gealterten Granulaten hergestellt werden. Aufgrund des höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der Granulate sind die daraus hergestellten Prüfkörper dunkler verfärbt. Dies spiegelt sich auch in der Verringerung des Yellowness Index nach der dritten Extrusion wieder, welcher in Abbildung 5-35 (a) gezeigt ist.

PC/ABS/FP 900	Alterungsdauer				
Formulierung	0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
Prüfkörper-A.					
Granulat-A.		—		—	

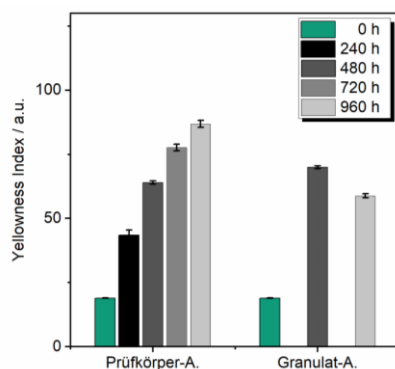
PK= gealterte Prüfkörper

GA= Prüfkörper aus gealtertem Granulat hergestellt

Abbildung 5-34: Einfluss der Ofenalterung auf die Verfärbung von 1,6 mm UL94-Prüfkörpern von PC/ABS/FP 900.

Um Rückschlüsse auf die Änderung der rheologischen Eigenschaften zu erhalten, werden die Schmelze-Volumenfließraten von 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern (b) bestimmt. Der Anstieg der Schmelzviskosität (MVR nimmt ab) mit zunehmender Lagerungsdauer ist ein Beleg für die Erhöhung der Molekulargewichte.

a) Yellowness Index



b) MVR von 1,6 mm UL94-Pk.

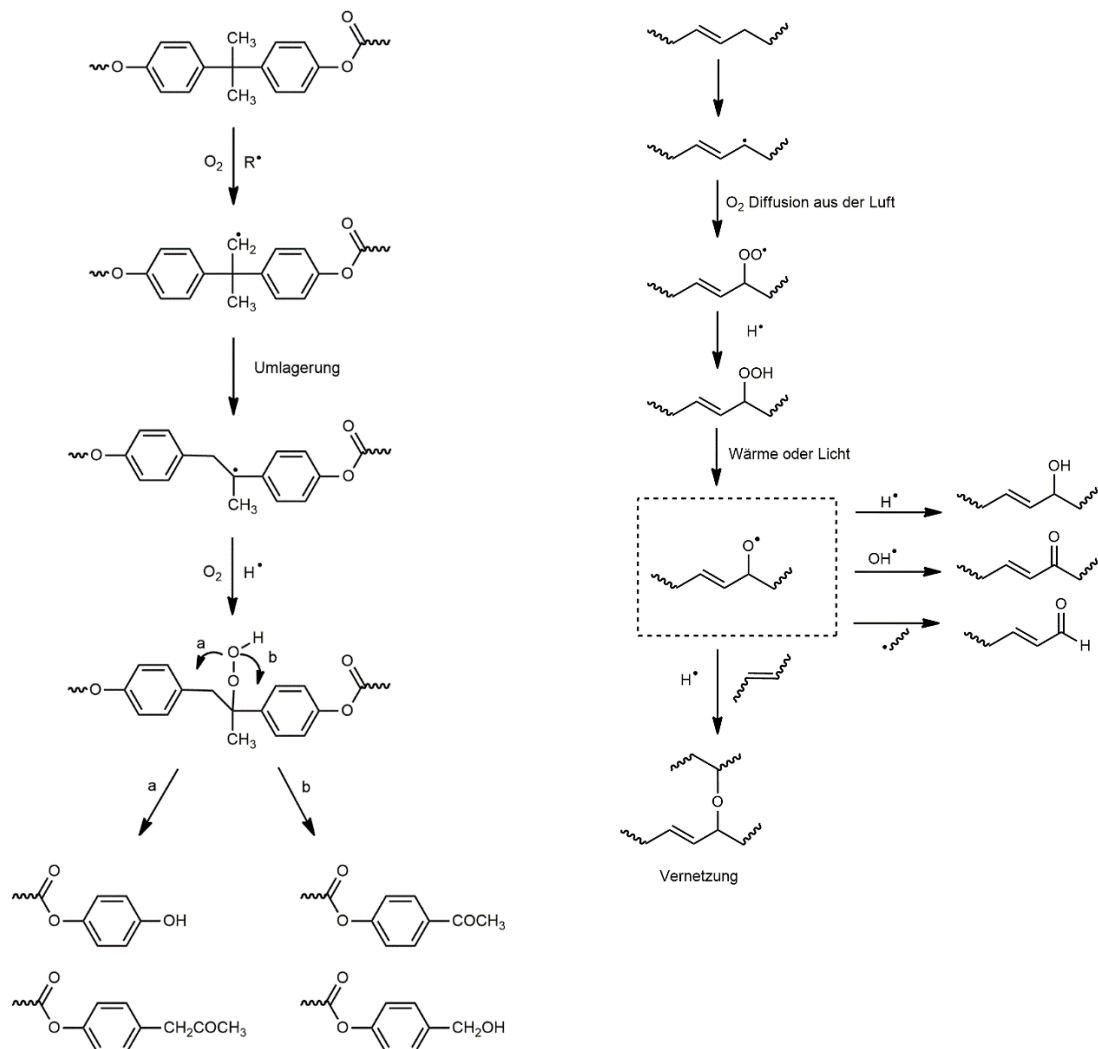
Alterungsdauer	MVR <sub>260 °C, 2,16 kg</sub> / cm <sup>3</sup> · 10 min <sup>-1</sup>
0 h, Neuware	42,1 ± 1,03
960 h, Granulat-A.	31,2 ± 0,07
960 h, Prüfkörper-A.	28,8 ± 0,34

Abbildung 5-35: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung auf den Yellowness Index (a) und MVR (b). Probengeometrie 1,6 mm UL94-Prüfkörpern, Formulierungen: PC/ABS/FP 900. Alterungsbedingungen: 100 °C, 960 h.

Da es sich bei der Polymermatrix um einen Blend aus PC und ABS (80/20) handelt, wird der thermisch-oxidative Abbau beider Polymere zur Vereinfachung separat betrachtet. In der Literatur wird für den thermisch-oxidativen Abbau von Bisphenol-A-Polycarbonat (PC) der in Schema 5-5 (links) gezeigte Mechanismus vorgeschlagen.<sup>[108]</sup> Er beinhaltet die Oxidation und die Zersetzung der Isopropylgruppen von Polycarbonat. Aus dem entstandenen Methyl-Radikal wird durch eine Umlagerungsreaktion das stabilere Benzyl-Radikal gebildet. Die anschließende

Reaktion mit Sauerstoff erzeugt ein Hydroperoxid-Zwischenprodukt, das sich auf zwei unterschiedliche Wege (a, b) zersetzen kann. Letztendlich führt die thermisch-oxidative Alterung von Polycarbonat zur Abnahme des Molekulargewichts.<sup>[108]</sup>

ABS stellt aufgrund der Butadienphase ein thermisch empfindliches Styrolcopolymerisat dar. Die ungesättigte Struktureinheit ist gegenüber Degradationsprozessen sehr anfällig, wobei Doppelbindungen gespalten und danach eine Vernetzung oder funktionelle Gruppen gebildet werden (vgl. Schema 5-5, rechts).<sup>[30, S. 358–361]</sup> Vernetzungsreaktionen in der ABS-Matrix führen zur Erhöhung der Molekulargewichte und stellen daher den dominierenden Degradationsprozess in der Polymermatrix dar, woraus die Verringerung des MVR-Wertes resultiert.



Schema 5-5: Thermisch-oxidativer Abbau von Bisphenol-A-Polycarbonat (links)<sup>[108]</sup> und der Polybutadien-Komponente in ABS (rechts).<sup>[109, S. 73–74]</sup>

In Abbildung 5-36 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte als Funktion der Lagerungsdauer dargestellt. Der E-Modul bleibt während der gesamten Alterungsdauer von 960 h in beiden Alterungsszenarien erhalten. Die Anwesenheit thermischer Eigenspannungen, welche auch bei amorphen Kunststoffen<sup>[30]</sup> im formgebenden Prozess entstehen, kann durch den sprunghaften Anstieg der Bruchdehnung nach 240 h Lagerungsdauer bei gealterten Prüfkörpern identifiziert werden. Die darauffolgende Abnahme der Bruchdehnung und der Anstieg der Zugfestigkeit ist mit dem Auftreten von Vernetzungsreaktionen von ABS zu begründen und korrelieren mit den MVR-Werten.

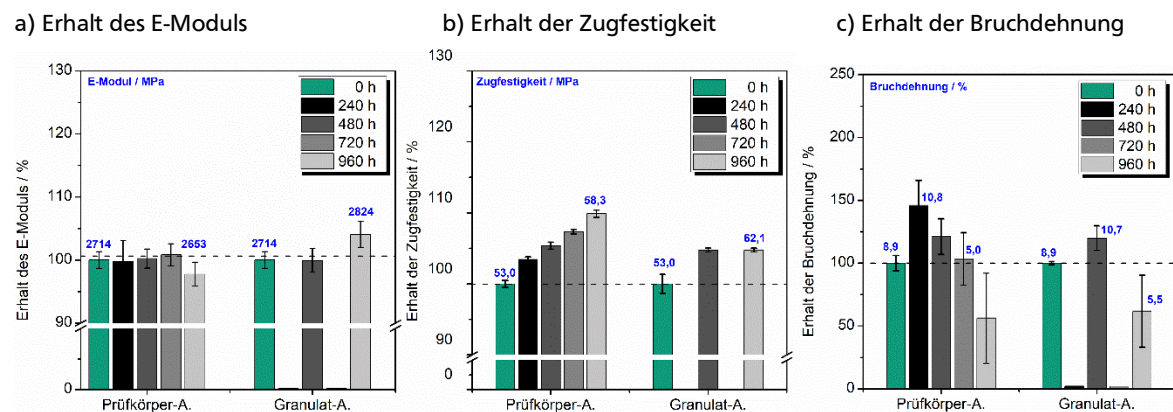


Abbildung 5-36: Einfluss der Ofenalterung auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte von PC/ABS/FP 900. Alterungsbedingungen: 120 °C, 960 h.

Bei der vertikalen UL94-Brandprüfung stellt sich heraus, dass aus gealtertem Granulat hergestellte Prüfkörper schlechtere flammwidrige Eigenschaften aufweisen, wobei ein brennendes Abtropfen der Kunststoffschmelze nach der zweiten Beflammung beobachtet wird. Um als mögliche Ursache für das Abtropfen das rheologische Verhalten der Schmelze zu untersuchen, wird der MVR direkt von 1,6 mm UL94-Prüfkörpern bestimmt. Dieser liegt bei der Prüfkörper- als auch der Granulat-Alterung bei einer Alterungsdauer von 960 h in einem ähnlichen Bereich und kann als Begründung weitgehend ausgeschlossen werden (vgl. Tabelle 5-16).

Sehr gut lassen sich die Brandergebnisse als auch die MVR-Werte mit dem unterschiedlichen Oberfläche/Volumen-Verhältnis von gealterten Prüfkörpern beziehungsweise Granulatkörnern in Einklang bringen. Prüfkörper, welche aus gealtertem Granulat spritzgegossen sind, erfahren eine stärkere thermisch-oxidative Belastung. In diesem Kontext ist von Polycarbonat bekannt, dass die chemische Alterung auch dessen Zersetzungsverhalten beeinflusst.<sup>[110]</sup> Dies hat wiederum Auswirkungen auf das Brandverhalten eines Kunststoffes.

Neben einer Degradation der Polymermatrix nach den in Schema 5-5 gezeigten Mechanismen muss auch in Erwägung gezogen werden, dass das Flammenschutzmittel FP 900 ebenfalls einem Alterungsmechanismus unterliegt. Bei Phosphateestern wie RDP und BDP, welche sich strukturell nur geringfügig von FP 900 unterscheiden, ist bereits eine Hydrolyseneigung bekannt. Hierbei werden saure Abbauprodukte gebildet, welche wiederum die PC-Komponente im PC/ABS-Blend angreifen und eine Degradation initiieren können.<sup>[111]</sup> Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese im Fall von PC/ABS/FP 900 auftritt und zu einer Verringerung der Flammwidrigkeit führt.

Tabelle 5-16: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PC/ABS/FP 900 bei der beschleunigten Ofenalterung bei 100 °C.

Formulierung	Alterungs- dauer / h	MVR / cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup>	t1 / t2 / s	Σ t1 + t2 / s	Tropfende Proben 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
Prüfkörper-A.	0	42,1 ± 1,0	8,0 / 32,6	40,6	0 / 0	nein	V-0
	240		0 / 42,1	42,1	0 / 0	nein	V-0
	480		0 / 24,9	24,9	0 / 0	nein	V-0
	720		0 / 14,6	14,6	0 / 0	nein	V-0
	960	28,8 ± 0,3	0 / 29,3	29,3	0 / 0	nein	V-0
Granulat-A.	480		0 / 36,4	36,4	0 / 4*	ja	1x V-0 4x V-2
	960	32,7 ± 1,0	4,6 / 47,8	52,4	0 / 3*	ja	2x V-0 3x V-2

PK= Prüfkörper-Alterung, GA= Granulat-Alterung

\*jeweils ein brennender Tropfen nach 2. BF

#### 5.3.1.4 Fazit

Bei der Mehrfachverarbeitung von PC/ABS/FP 900 bleiben die mechanischen Eigenschaften weitgehend erhalten. Eine geringfügige Materialschädigung macht sich bei der Bruchdehnung anhand der zunehmenden Streubreite bemerkbar. Wesentlich signifikanter wird Flammwidrigkeit beeinflusst, welche nach den Vorgaben der UL94 bestimmt wird. Nach der 2. Beflammung entzünden brennend abfallende Schmelztropfen die Baumwollwatte, welche zur Einstufung der Brandklasse V-2 führen. Es kann davon ausgegangen werden, dass als Ursache für die Verschlechterung des Brandverhaltens die Schädigung des zugesetzten Anti-Tropfmittels (PTFE) verantwortlich ist. Dieser Erklärungsansatz korreliert dabei sehr gut mit dem kontinuierlichen Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate (MVR). Durch die erneute Zugabe von dem Flammenschutzmittel FP-800, Anti-Tropfmittel PTFE und beides in Kombination

---

lässt sich die Flammwidrigkeit wieder verbessern. Eine „sichere“ V-0 Klassifizierung wird mit den durchgeführten Versuchen allerdings nicht erreicht.

Bei der beschleunigten Ofenalterung macht sich eine Materialschädigung signifikant im mechanischen Verhalten bemerkbar. Proben der Granulat- und Prüfkörper-Alterung zeigen hierbei identische Trends, wobei die Zugfestigkeit ansteigt und die Bruchdehnung reduziert wird. Interpretieren lassen sich die Ergebnisse durch das Voranschreiten von Vernetzungsreaktionen nach Schema 5-5 (rechts), welche sehr gut mit der Abnahme der MVR-Werte korrelieren.

Hinsichtlich der Flammwidrigkeit zeigen gealterte Prüfkörper den Erhalt der bestmöglichen Brandklassifizierung (V-0). Prüfkörper, welche aus gealtertem Granulat hergestellt werden, zeigen dagegen eine Verschlechterung der Flammwidrigkeit. Das Erreichen einer V-2 Klassifizierung begründet sich mit dem brennenden Abtropfen der Schmelze, welche die Baumwollwatte entzünden. Neben der morphologischen Änderung (Vernetzung ABS, Kettenabbau bei PC) wird auch eine Schädigung des Flammschutzmittels FP 900 in Erwägung gezogen. Die Anfälligkeit von Phosphatestern (BDP, RDP) gegenüber Hydrolyse ist bereits aus der Literatur bekannt.<sup>[8]</sup> Es ist möglich, dass sich die Degradationsprozesse der Polymermatrix als auch des Flammschutzmittels FP 900 überlagern und zu einer Verschlechterung der Flammwidrigkeit führen.

---

## 5.4 Untersuchungen an halogenfrei flammgeschützten Polyamiden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von halogenfrei flammgeschützten Polyamiden vorgestellt, wobei glasfaserverstärkte (Kap.5.4.1) von unverstärkten Polyamiden (Kap. 5.4.1.2) gesondert betrachtet werden. Es sei erwähnt, dass für alle Materialien im Compoundierprozess eine Schnecke mit hoher Mischwirkung (Dispergierung) und für die eigentliche Mehrfachextrusion eine Schnecke mit hoher Förderwirkung verwendet wurde (siehe Tabelle 8-6). Dies gewährleistet eine schonende Verarbeitung und reduziert das Auftreten von Glasfaserbrüchen. In gleicher Weise würde die Prozessführung bei einem realen werkstofflichen Recycling durchgeführt werden.

### 5.4.1 Untersuchungen von glasfaserverstärktem PA6 und PA66 für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik

Metall-Phosphinate haben sich für Polyamide (PA) und Polybutylenterephthalat (PBT) auch in Gegenwart von Glasfasern als wirkungsvoll erwiesen. Eines der bedeutendsten Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL; Exolit® OP 1230, Clariant SE) durch die Bildung von Diethylphosphonsäure.<sup>[112,113]</sup> Im Brandfall wirkt es hauptsächlich in der Gasphase.<sup>[114]</sup> Es ist das meist eingesetzte Metallphosphinat. Charakteristisch für DEPAL ist dessen hohe Temperaturstabilität, wobei es Spuren an sauren Nebenprodukten bei der Verarbeitung bilden kann.<sup>[16]</sup> Der Mechanismus von DEPAL wurde bereits in PA6/GF/MPP/DEPAL<sup>[115]</sup>, PA66/DEPAL/MPP/Zinkborat/GF<sup>[112]</sup> sowie in PBT/GF/DEPAL mit und ohne MC untersucht.<sup>[116]</sup> In dieser Arbeit wird das neuste DEPAL-Produkt für die Untersuchungen eingesetzt (Exolit® OP 1400, Clariant SE). Es handelt sich um einen Blend aus DEPAL und Aluminiumphosphit.

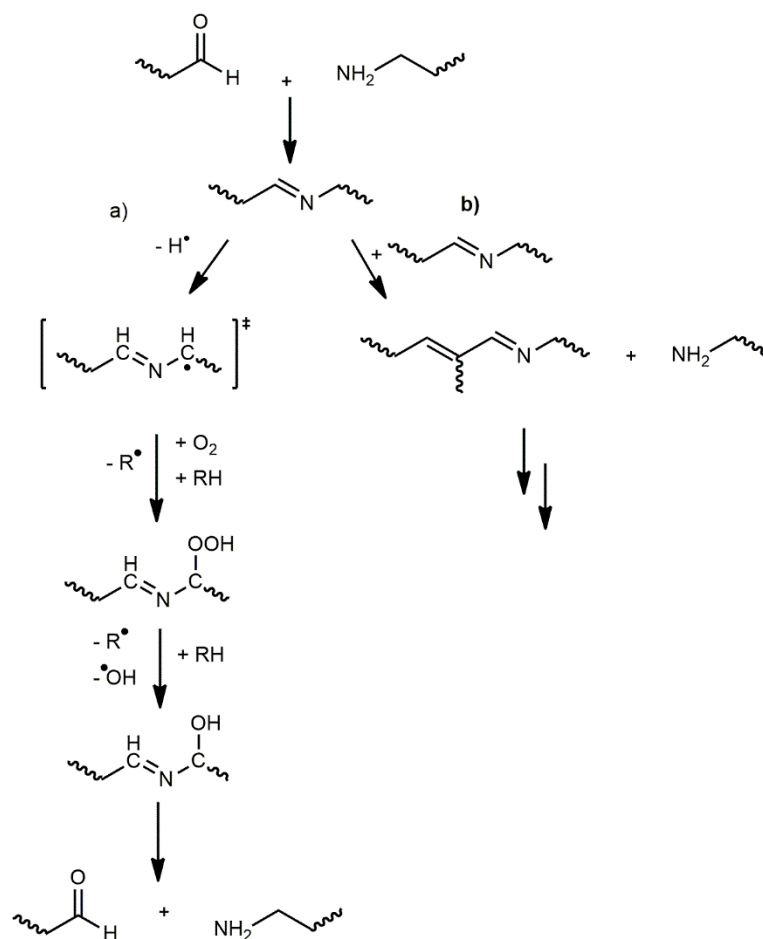
#### 5.4.1.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

Für die Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung wird eine Extrusionstemperatur von 270 °C bei PA6/GF und im Fall von PA66/GF von 290 °C gewählt.

Die Mehrfachextrusion hat einen signifikanten Einfluss auf das optische Erscheinungsbild der Materialien (siehe Abbildung 5-37, b). Die alterungsbedingte Vergilbung und Braunverfärbung bei Polyamiden ist bereits aus zahlreichen Untersuchungen ohne FSM-Zusatz bekannt.<sup>[21,29]</sup> Ein kontinuierlicher Anstieg des Yellowness Index (a) ist nicht zu beobachten, da die Proben bereits dunkel verfärbt sind. Oft wird die Oxidation der Aminendgruppen, welche zu Aldehyden führt

und in einer Folgereaktion zu Aldiminen (Schiff'sche Base) weiterreagieren, als Ursache für die Verfärbung genannt.<sup>[117]</sup> Diese können in einer weiteren Reaktionsabfolge im „Azomethin-Mechanismus“ zwei unterschiedliche Reaktionswege einschlagen (siehe Schema 5-6).<sup>[118]</sup> Bei dem disaggregierenden Reaktionsweg (a) kommt es zur oxidativen Spaltung der Azomethingruppe über eine Hydroperoxid-Zwischenstufe. Die resultierenden Carbonyl- und Aminendgruppe können wiederum zu einer neuen Azomethingruppe kondensieren. Ferner sind Aldimine zur Polymerisation befähigt (b). Hieraus resultieren Oligoimine mit konjugierten Doppelbindungen, welche Materialverfärbungen zur Folge haben.

Ebenso führt die Abfangreaktion von Peroxyradikalen durch das eingesetzte phenolische Antioxidans zur Bildung konjugierter Doppelbindungen. Peroxycyclohexadione und konjugierte Chinomethide zählen hierbei zu den gebildeten chromophoren Gruppen.<sup>[66]</sup>



Schema 5-6: Azomethin-Mechanismus mit disaggregierenden (a) und aggregierenden (b) Reaktionspfad.<sup>[119]</sup>



Durch die visuelle Beurteilung der Prüfkörper lässt sich festhalten, dass DEPAL bei der Mehrfachverarbeitung keinen signifikanten Einfluss auf die Verfärbung hat.

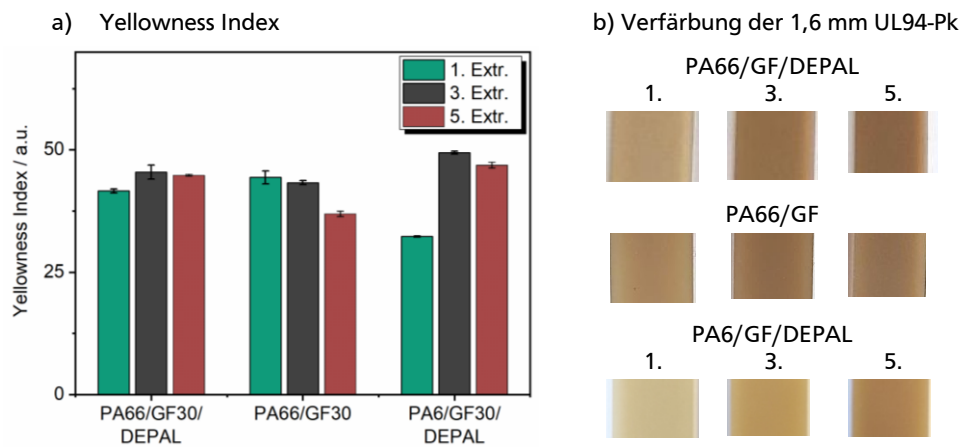


Abbildung 5-37: Yellowness Index von PA66/GF mit und ohne DEPAL und PA6/GF/DEPAL in Abhängigkeit von der Anzahl an Extrusionen (a) und die Verfärbung von 1,6 mm UL94-Prüfkörpern (b).

Um Rückschlüsse auf den verarbeitungsbedingten Schädigungsgrad der Polymermatrix zu erhalten, werden von den PA66/GF/DEPAL-Extrudaten die Molekulargewichtsverteilungen mit Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt, die in Abbildung 5-38 (RI-Signal) gezeigt sind. Der Peak bei  $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  lässt sich durch eine Vergleichsmessung dem Flammenschutzmittel bzw. einer im Laufmittel (HFIP, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol) löslichen Komponente zuordnen. Der Peak bei  $300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist die Folge einer Verunreinigung im Laufmittel. Aus den genannten Gründen sind die GPC-Kurven höhennormiert dargestellt. In diesem Kontext werden auch die unterschiedlichen Intensitäten der GPC-Kurven ausgeglichen, welche die Folge eines Detektoraustauschs sind. Ferner werden in diesem als auch im nächsten Abschnitt 5.4.2.2 (Ofenalterung) für die Auswertung der Molekulargewichte die Peak-Molmasse des Hauptpeaks herangezogen, welche in etwa dem zahlenmittleren Molekulargewicht entspricht.

Es ist davon auszugehen, dass der Zusatz von DEPAL die Schmelzviskosität erhöht. In diesem Zusammenhang nehmen auch die mechanische Belastung auf die Polymerketten während der Verarbeitung zu. Obwohl dadurch der Kettenabbau begünstigt wird, erscheint es so, dass sich die Anwesenheit von DEPAL positiv auf den Erhalt der Molekulargewichtsverteilung auswirkt (vgl. Tabelle 5-17). In der Literatur ist über eine stabilisierende Wirkung von DEPAL in PA66 bzw. PA66/GF während der Verarbeitung nichts bekannt. Eine mögliche Begründung besteht darin, dass das Flammenschutzmittel die Dispergierung des Stabilisators begünstigt, wodurch dessen Wirksamkeit erhöht wird. Beide Additive (DEPAL/Stabilisator) wurden als Gemisch in

der Einzugszone des Extruders zudosiert. Im Vergleich dazu wurde der Stabilisator bei PA66/GF mit gemahlenen PA66 gemischt und zudosiert.

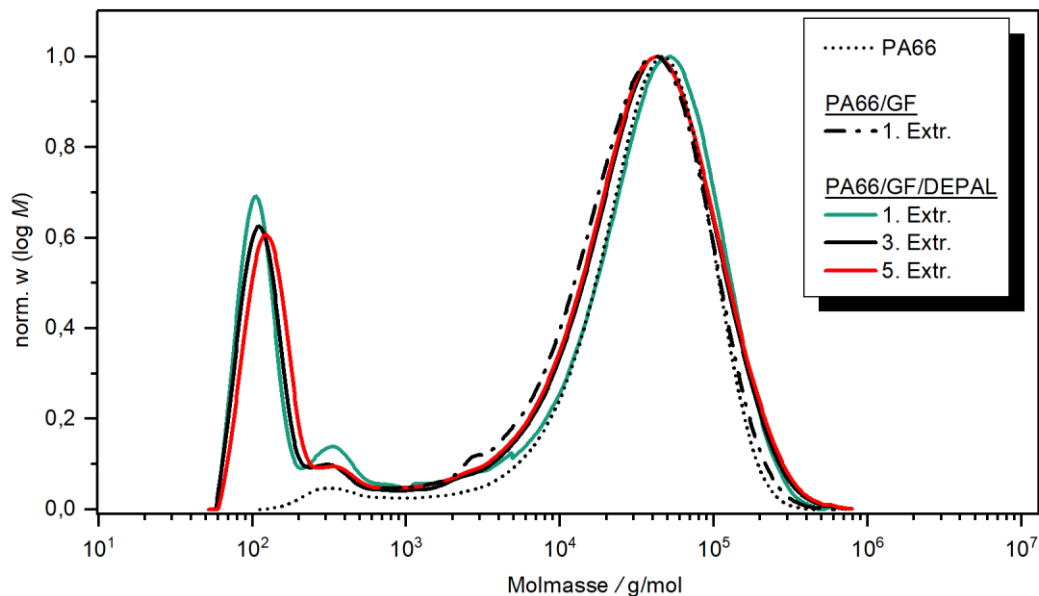


Abbildung 5-38: Molekulargewichtsverteilung der PA66/GF mit und ohne DEPAL. GPC-Kurven wurden auf die Peakhöhe normiert (RI-Signal).

Tabelle 5-17: Einfluss der Mehrfachextrusion von PA66/GF/DEPAL auf die Peak-Molmasse.

Probe	Extr.	M (Peak) / g · mol <sup>-1</sup>
PA66	—	51000
PA66/GF	1	42000
	1	51000
PA66/GF/DEPAL	3	42000
	5	42000

In Abbildung 5-39 (a-c) ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte als Funktion der Extrusionsstufen dargestellt. Im „spritzgetrockneten“ Zustand liegt der E-Modul und die Bruchdehnung der Primärmaterialien in etwa auf dem gleichen Niveau. Dagegen führt der Zusatz von DEPAL im ersten Extrusionsschritt zur Abnahme der Faser/Matrix-Anbindung, wodurch die Zugfestigkeit verringert wird.<sup>[120]</sup> Während diese bei PA66/GF noch 177 MPa beträgt, führt der Zusatz des Flammenschutzmittels zu einem Kennwertabfall von 138 MPa. Die Zugfestigkeit von PA6/GF/DEPAL beträgt 129 MPa und liegt erwartungsgemäß im Bereich der PA66-Formulierung.

---

Mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten nehmen Steifigkeit (E-Modul) und Zugfestigkeit kontinuierlich ab. Besonders diese Kennwerte werden durch die Anwesenheit und den Zustand der Glasfasern geprägt, deren relative Längenänderung von PA66/GF mit/ohne DEPAL in Abbildung 5-39 (d) aufgeführt ist.<sup>[19,121]</sup> Dazu werden Proben aus der Mitte der Zugprüfstäbe entnommen und mittels Mikro-Computertomographie ( $\mu$ -CT) analysiert. Bereits der erste Extrusionsschritt hat eine drastische Schädigung der Glasfasern zur Folge. Die mittlere Glasfaserlänge beträgt 4,50 mm ( $d = 11 \mu\text{m}$ ) und wird im Fall von PA66/GF nach der Compoundierung auf eine Länge von ca. 0,22 mm reduziert, unabhängig davon ob DEPAL enthalten ist oder nicht (vgl. Tabelle 5-18). Eine weitere Verkürzung der Glasfasern beim Rezyklieren wird durch den Einsatz einer Schneckenkonfiguration mit hoher Förderwirkung (materialschonend) unterbunden. Des Weiteren erfahren kürzere Glasfasern, welche aus Faserbrüchen entstanden sind, weit geringere mechanische Belastungen als längere, wodurch Brüche weniger oft auftreten.

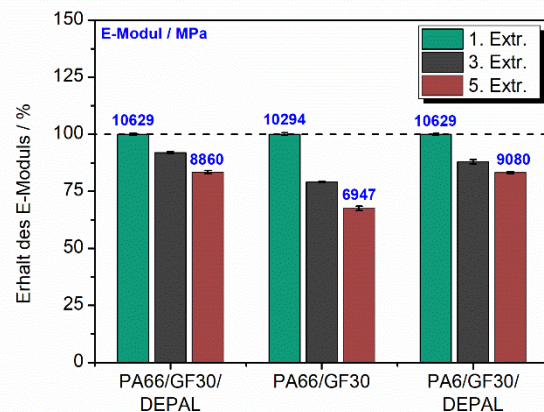
Neben der Glasfaserlänge lässt sich mittels  $\mu$ -CT auch die Faserorientierung in der Polymer-Matrix bestimmen. Letztere hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das mechanische Verhalten und muss für eine aussagekräftige Beurteilung der Materialschädigung berücksichtigt werden. Um die Verteilung und Orientierung der Fasern zu ermitteln, werden die Messergebnisse der  $\mu$ -CT mit einer Computer-Software ausgewertet. Durch die Wahl von einem Aspektverhältnis ( $L/D$ )  $>3$  lassen sich Glasfasern eindeutig von DEPAL-Partikeln unterscheiden. Anhand der gemittelten Orientierungs-Tensorkomponenten (vgl. Tabelle 5-18) sind folgende Aussagen zutreffend, welche für die mechanischen Werkstoffeigenschaften von außerordentlich hoher Bedeutung sind: Je kürzer die Glasfasern sind, desto weniger orientieren sie sich im formgebenden Prozess in Richtung des Schmelzestroms ( $a_{22}$ ). Kürzere Fasern weisen gegenüber Strömungsprofilen ein isotropes Verhalten auf und werden durch das Rezyklieren im Material angereichert. Als Folge einer schlechteren Kraftübertragung bei eintretender Zugbeanspruchung resultiert eine Abnahme des E-Moduls und der Zugfestigkeit.<sup>[122]</sup>

Gröning und Hakkarainen identifizierten die beim In-Plant Recycling von unstabilisiertem PA66 mittels GC-MS (Headspace-Methode) entstehenden Abbauprodukte und untersuchten deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Sie fanden heraus, dass die Abnahme der Zugfestigkeit von der Art und Menge entstehender Degradationsprodukte übereinstimmt. Als Hauptabbauprodukte nach 1200 h wurden Pyrrolidindione identifiziert.<sup>[123]</sup>

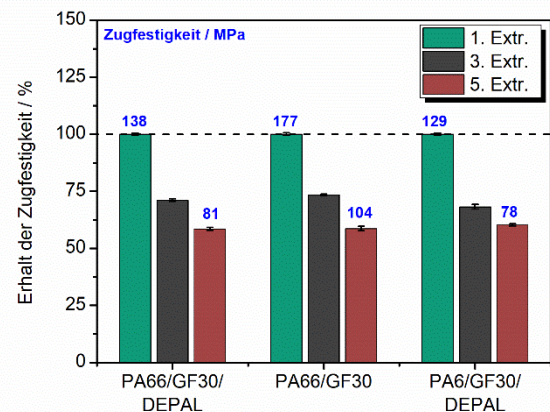
Die Bruchdehnung des Primärmaterials beträgt 2,5 % (PA66/GF/DEPAL), 2,7 % (PA66/GF) und 3,0 % (PA6/GF/DEPAL). Bei den FSM-haltigen Proben blieb diese bis zur dritten Verarbeitungsstufe nahezu auf gleichem Niveau und fällt danach rapide ab. Bei ähnlichen

Untersuchungen von PA6/GF und PA66/GF ohne DEPAL wurden die gleichen Trends beim E-Modul und der Zugfestigkeit gefunden. Eine Zunahme der Bruchdehnung wurde hierbei mit der Verkürzung der Glasfasern begründet, die bei angelegter Zugbeanspruchung eine geringere Beschränkung der Polymermatrix ausübt. Eine drastische Verkürzung der Glasfasern nach dem ersten Extrusionsschritt wurde auch bei diesen Untersuchungen gefunden.<sup>[124]</sup> Es lässt sich festhalten, dass die Materialversprödung, welche eine Abnahme der Bruchdehnung zur Folge hat und damit entgegengesetzt zur Glasfaserverkürzung wirkt, mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten an Bedeutung gewinnt. (vgl. PA6 Abbildung 5-49, S.114).

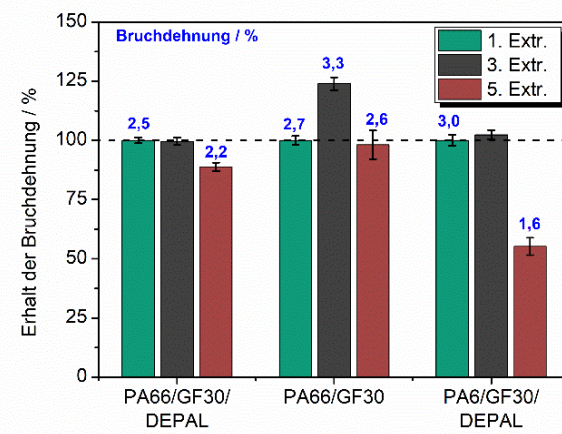
a) Erhalt des E-Moduls



b) Erhalt der Zugfestigkeit



c) Erhalt der Bruchdehnung



d) Erhalt der mittleren Glasfaserlänge

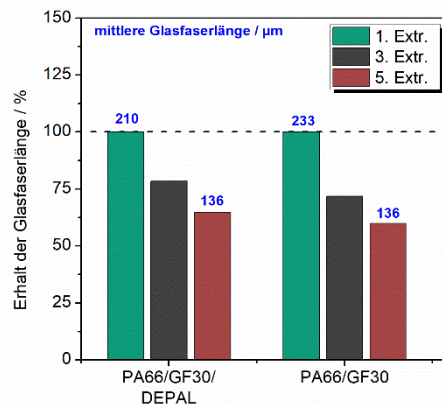


Abbildung 5-39: Einfluss der Mehrfachextrusion von PA66/GF, PA66/GF/DEPAL und PA6/GF/DEPAL auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte und die mittlere Glasfaserlänge.

Tabelle 5-18: Einfluss der Mehrfachextrusion von PA66/GF mit und ohne DEPAL auf die gemittelten Orientierungs-Tensorkomponenten.

Formulierung	Extr.	mittlere GF-Länge / $\mu\text{m}$	gemittelte Orientierungs-Tensorkomponente		
			$a_{11} (x)$	$a_{22} (y)$	$a_{33} (z)$
PA66/GF	1.	233	0,04	0,84	0,02
	3.	167	0,20	0,72	0,04
	5.	139	0,28	0,60	0,12
PA66/GF/DEPAL	1.	210	0,12	0,80	0,05
	3.	165	0,16	0,72	0,08
	5.	136	0,20	0,64	0,12

In Abbildung 5-40 (a) sind die Bruchkanten der Zugprüfstäbe nach der ersten und fünften Extrusion von PA66/GF/DEPAL abgebildet, wobei das identische Bruchbild für PA66/GF und PA6/GF/DEPAL erhalten wird. Im Gegensatz zur ersten Extrusionsstufe, die eine raue Bruchkante aufweist, zeigt sich nach der fünften Extrusionsstufe ein anderes Bild (glatte Bruchkante). Dieser Beobachtung liegt zugrunde, dass sich mit der Faserlänge auch die Faserorientierungen im Spritzgussprozess ändern. Aus beiden Faktoren resultiert eine unterschiedliche Rissausbreitung nach Abbildung 5-40 (b).

a) Bruchkantentopographie (Campus-Zugprüfstab)

b) Einfluss der Faserorientierung auf die Bruchkante

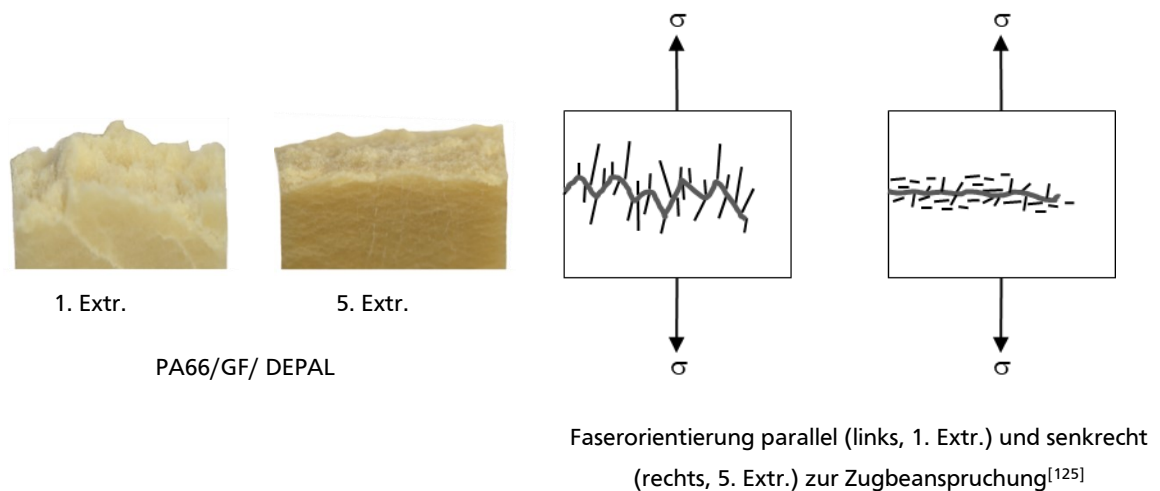


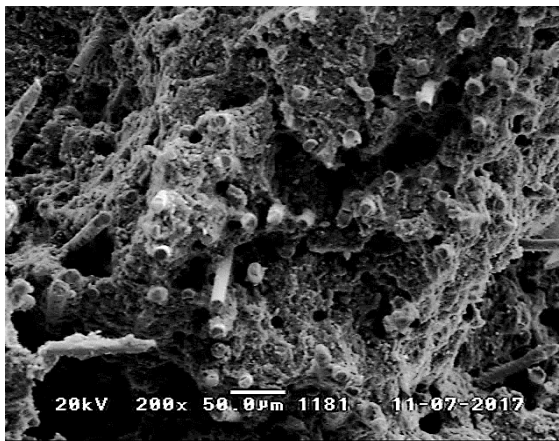
Abbildung 5-40: Bruchflächentopographie von PA66/GF/DEPAL-Zugprüfstab nach mechanischer Prüfung.

Die Beurteilung der Grenzflächenanbindung (Faser/Matrix), welche auch durch die Glasfaserschichte geprägt wird, lässt sich qualitativ durch REM-Aufnahmen erfassen.<sup>[120]</sup> In



Abbildung 5-41 sind die Bruchflächentopografien nach der ersten und fünften Extrusionsstufe von PA66/GF mit (a, b) und ohne DEPAL (c, d) gezeigt, welche durch Kryobrüche von den Zugprüfstäben bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  hergestellt werden. Schlechte Anbindungen führen bei Zugbeanspruchung zu kreisrunden „Pull-outs“, welche als schwarze Löcher in der nachfolgenden Abbildung 5-41 (b, d) zu erkennen sind.<sup>[125]</sup> Daraus geht auch hervor, dass das Auftreten längerer Glasfasern in der REM-Aufnahme auf eine schlechte Faser/Matrix-Anbindung zurückzuführen ist. Anhand der Bruchflächentopografien lässt sich eine Schädigung der Glasfaserschichte beziehungsweise der Faser/Matrix-Anbindung weitgehend ausschließen.

a) PA66/GF/DEPAL – 1. Extr.



b) PA66/GF/DEPAL – 5. Extr.



c) PA66/GF – 1. Extr.



d) PA66/GF – 5. Extr.

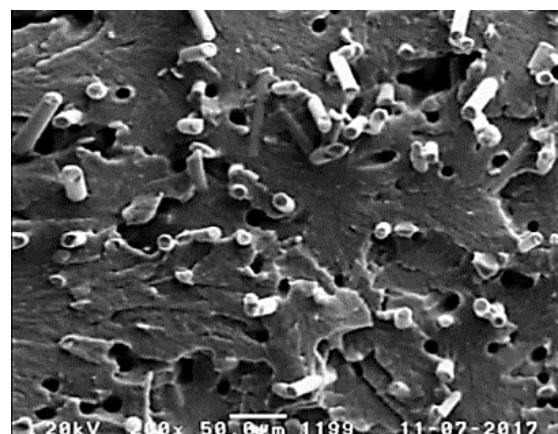


Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von PA66/GF mit und ohne DEPAL nach der ersten und fünften Extrusionsstufe (200x Vergrößerung). Herstellung der Proben durch Kryobrüche bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  von Zugprüfkörpern.

---

Die durch den Verarbeitungsprozess hervorgerufenen Degradationsprozesse der Polymermatrix, die Glasfaserverkürzung und die damit verbundene Änderung der Schmelzviskosität sind Faktoren, welche das Brandverhalten flammgeschützter Kunststoffe negativ beeinträchtigen können (siehe Kapitel 2.5). In Tabelle 5-19 sind die UL94-Brandergebnisse von PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL aufgelistet. Erwartungsgemäß wird für alle 0,8 mm dicken Prüfkörper im Vergleich zu 1,6 mm dicken eine höhere Gesamtbrennzeit erhalten. Interessanterweise zeigt sich bei dünneren Prüfkörpern eine Verkürzung der Brandzeiten mit steigender Anzahl an Extrusionen, das als positiv zu bewerten ist.

Eine Interpretationsmöglichkeit für die abnehmende Nachbrennzeiten besteht darin, dass sich die Verkürzung der Glasfasern positiv auf die Ausbildung der multizellulären Schaumstruktur auswirkt. Diese Hypothese geht mit der Überlegung einher, dass sich kürzere Glasfasern in der Schmelze leichter orientieren als längere. In Abbildung 5-42 sind die Querschnitte von 0,8 mm und 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern (PA66/GF/DEPAL) nach bestandener UL94-Prüfung dargestellt. Untersuchungen der Prüfkörper nach der fünften Extrusion führen zu identischen Bildern hinsichtlich der multizellulären Schaumbildung. Ein weiterer Erklärungsansatz für die Abnahme der Gesamtbrennzeiten besteht in einer verbesserten Dispergierung der FSM-Partikel, welche deren Wirksamkeit im Brandfall erhöhen. Es lässt sich nicht ausschließen, dass beide Effekte gleichzeitig auftreten und zur Abnahme der Brandzeiten beitragen.

Erstaunlicherweise bleibt sowohl für 0,8 mm als auch für 1,6 mm dicke UL94-Prüfkörper die bestmögliche Brandklassifizierung (V-0) erhalten, was ein außerordentlich wichtiges Ergebnis hinsichtlich der Rezyklierbarkeit halogenfrei flammgeschützter Polyamide darstellt. PA6/GF/DEPAL als auch PA66/GF/DEPAL stellen daher in Bezug auf die Flammwidrigkeit äußerst robuste Modellsysteme gegenüber verarbeitungsbedingten Materialschädigungen wie die Glasfaserverkürzung dar.

Die Referenzprobe PA66/GF ohne Flammschutzmittel brennt bereits nach der ersten Extrusionsstufe vollständig ab und besteht daher die Anforderung der UL94 nicht. Eine Brandprüfung nach der dritten und fünften Extrusionsstufe wird nicht durchgeführt, da ebenfalls ein Nichtbestehen der Brandtests zu erwarten ist.

Tabelle 5-19: Übersicht der UL94-Brandergebnisse von PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL nach der Mehrfachextrusion.

Formulierung	Extr.	$\sum t1 + t2$ / s	UL94 (0,8 mm)	$\sum t1 + t2$ / s	UL94 (1,6 mm)
PA66/ GF DEPAL	1	26,0	V-0	9,5	V-0
	3	24,9	V-0	8,2	V-0
	5	13,6	V-0	8,1	V-0
PA6/ GF DEPAL	1	26,9	V-0	9,3	V-0
	3	21,9	V-0	4,5	V-0
	5	12,7	V-0	9,8	V-0

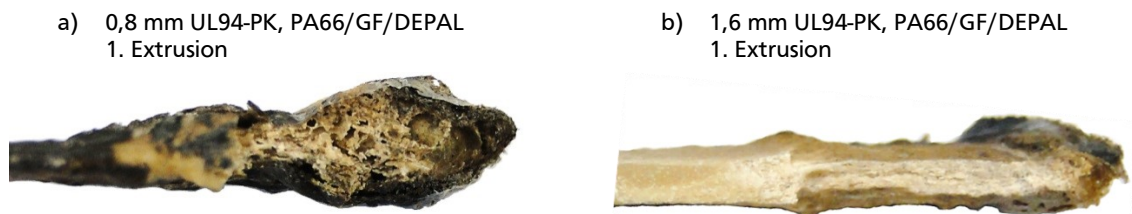


Abbildung 5-42: Multizelluläre Rückstand eines 0,8 mm (links) und 1,6 mm dicken (rechts) UL94-Prüfkörpers von PA66/GF/DEPAL (1. Extr.).

#### 5.4.1.2 Beschleunigte Alterungsversuche im Umluftofen

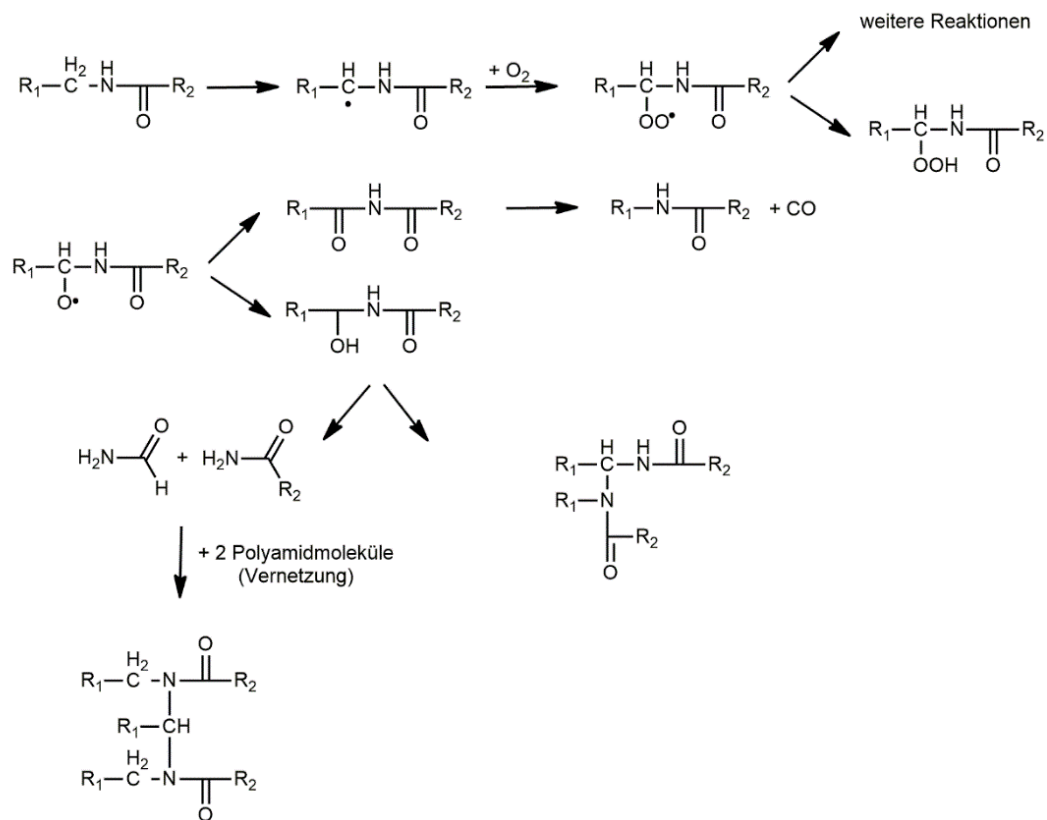
Beschleunigte Alterungsversuche werden bei 120 °C Ofentemperatur durchgeführt. Die Gesamtlagerungsdauer bei Prüfkörpern beträgt 960 h mit einem Entnahmezeitraum von jeweils 240 h. Der Lagerungsdauer bei Granulaten, die anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet werden, beträgt 240 h und 480 h.

Alterungserscheinungen machen sich durch eine Verdunklung der Prüfkörper mit zunehmender Lagerungsdauer bemerkbar. Der thermisch-oxidative Abbau führt bei Polyamiden zur Verfärbung und Versprödung der Materialoberfläche. Letztere geht mit einer rauerer Oberfläche einher, wodurch bei angelegter Zugbeanspruchung eine Kerbwirkung resultiert, die massive Auswirkungen auf das mechanische Verhalten haben kann. Die Gelbfärbung ist auf



verschiedene chromophore Gruppen (z.B. Azomethine etc.) zurückzuführen, welche während des Abbaus gebildet werden.<sup>[126]</sup>

Der Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von Polyamiden ist in Schema 5-7 dargestellt. Der erste Schritt stellt die Reaktion eines Radikals mit dem Wasserstoffatom der Methylengruppe dar, das sich in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff befindet. Wasserstoffatome in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe sind dagegen durch tautomere Effekte stabilisiert. Die Reaktion des Alkylradikals mit Sauerstoff führt nach weiteren Schritten zur Bildung des Alkoxyradikals, das mehrere Reaktionspfade einschlagen kann.



Schema 5-7: Thermisch-oxidativer Abbau von Polyamiden.<sup>[29]</sup>

In Abbildung 5-43 ist die Molekulargewichtsverteilung von PA66/GF/DEPAL in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer gezeigt. Dazu werden Proben von 1,6 mm UL94-Prüfkörpern ausgestanzt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich >240 h gealterte Prüfkörper nicht vollständig in HFIP lösen und daher nicht für quantitative Aussagen herangezogen werden. Das Auftreten von unlöslichen Probenbestandteilen lässt sich auf Vernetzungsreaktionen zurückführen, welche verhindern, dass die Makromoleküle solvatisiert werden. Die Vernetzung von PA tritt sowohl bei der thermischen als auch thermisch-oxidativen Alterung von Polyamiden

auf.<sup>[30, S. 621]</sup> Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich bei PA66 und PA66/GF/DEPAL (1. Extrusion) die Molekulargewichtsverteilungen und dazugehörigen Peak-Molmassen von denen aus Abschnitt 5.4.1.1 (Mehrfachextrusion) unterscheidet. Grund hierfür war ein Detektoraustausch (GPC), welche zu unterschiedlichen Intensitäten führte.

Der Vergleich der Molekulargewichtsverteilung bei 240 h zeigt eindeutig, dass aus gealterten Granulaten (GA) hergestellte Prüfkörper eine deutlich höhere Schädigung erfahren als direkt gealterte Prüfkörper. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Alterung von Polyamiden sowohl physikalische Alterungsvorgänge als auch Kondensationsreaktionen der Peptidgruppen vorherrschen.<sup>[29]</sup> Letztere erklären das Tailing im Bereich  $10^5$ – $10^6$  g · mol<sup>-1</sup> und damit eine Erhöhung der Molekulargewichte. Die Verschiebung zu geringen Molekulargewichten wird dagegen durch Kettenabbau verursacht.

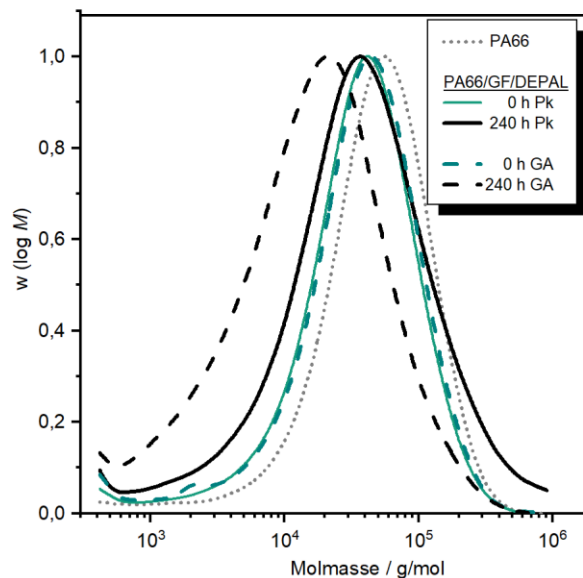


Abbildung 5-43: Molekulargewichtsverteilung von PA66/GF/DEPAL nach der Prüfkörper-Alterung (PK) und Granulat-Alterung (GA) bei 120 °C unter thermisch-oxidativen Bedingungen.

Tabelle 5-20: Einfluss der Ofenalterung von PA66/GF/DEPAL auf die Peak-Molmasse.

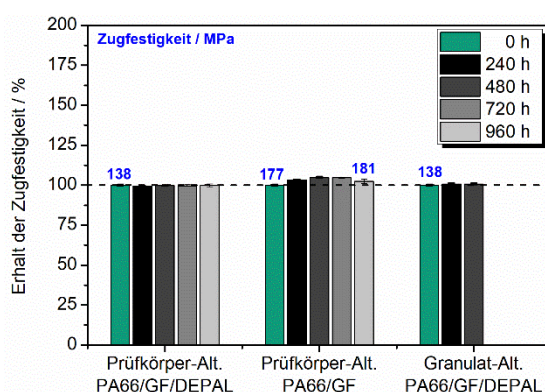
Probe	Alterung	Dauer / h	M (Peak) / g·mol <sup>-1</sup>
PA66	---	—	54000
PA66/GF/DEPAL	Prüfkörper	0	40000
		240	37000
	Granulat	0	40000
		240	22000

In Abbildung 5-44 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte als Funktion der Alterungsdauer dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (1. Extrusion) die gealterten Prüfkörper und Granulate durch die Ofenalterung bereits Feuchtigkeit aufgenommen haben.

Die thermisch-oxidative Alterung führt bei PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL zu einer geringfügigen Abnahme der Bruchdehnung aufgrund der zunehmenden Materialversprödung. Neben einer Änderung der Morphologie (Vernetzung, Kettenabbau) stellen die Nachkristallisation sowie die Zunahme der Oberflächenrauigkeiten weitere Gründe für die Verringerung der Bruchdehnung dar.<sup>[127]</sup> Im Gegensatz dazu hat die Ofenalterung keinen Einfluss auf den E-Modul und die Zugfestigkeit.

Bei PA66/GF begünstigt der thermische Einfluss den Abbau von Eigenspannung bis (vgl. 240 h), da oberhalb der Glasstemperatur  $T_g$  die Mobilität der Polymerketten zunimmt. Eigenspannungen werden bei Schmelzverfestigung beim Spritzguss verursacht und lassen sich auf ungleichmäßige Kristallisationsprozesse zurückführen. Eine Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung wird experimentell schon nach 24 h Lagerungsdauer nachgewiesen (vgl. Tabelle 5-18, S. 101). Bei PA66/GF/DEPAL treten Eigenspannungen, welche die Festigkeit und Bruchdehnung beeinflussen, nicht auf. Es liegt nahe, dass die FSM-Partikel die heterogene Keimbildung und damit den Kristallisationsprozess begünstigen. Gleichzeitig wird die Materialschrumpfung beim Abkühlvorgang im Spritzguss durch den hohen FSM-Anteil von 20 % verringert, wodurch weniger Spannungen im Material auftreten.

a) Erhalt der Zugfestigkeit



b) Erhalt der Bruchdehnung

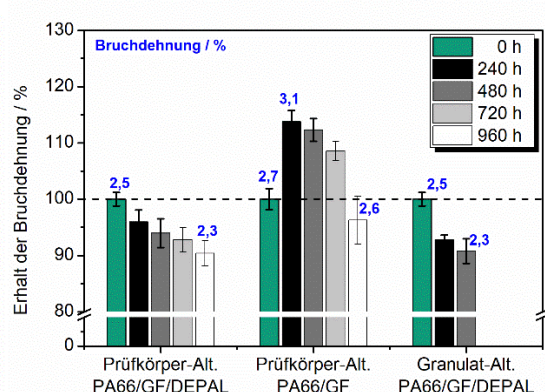


Abbildung 5-44: Einfluss der beschleunigten Ofenalterung auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) von gealterten Zugprüfkörpern und Granulaten mit anschließendem Spritzguss zu Campus-Zugprüfkörpern. Formulierungen PA66/GF/DEPAL (Prüfkörper, Granulate) und PA66/GF ohne DEPAL (Prüfkörper).

---

Auf Seite 178 des Anhangs sind die Ergebnisse der UL94-Brandprüfung der flammgeschützten Polyamide aufgelistet. Auch nach einer Lagerungsdauer von 960 h bleibt die bestmögliche UL94-Klassifizierung (V-0) erhalten. Signifikante Unterschiede ergeben sich lediglich bei den 0,8 mm dicken UL94-Prüfkörpern. Hier stellt sich heraus, dass UL94-Prüfkörper nach der Granulat-Alterung deutlich kürzere Nachbrennzeiten aufweisen als gealterte Prüfkörper. Eine mögliche Begründung stellt die Änderung des schmelzrheologischen Verhaltens dar, welcher sich positiv auf das Brandverhalten auswirkt. Anhaltspunkte hierfür ergeben sich aus dem nachgewiesenen Kettenabbau nach 240 h, welcher anhand der Molekulargewichtsabnahme in Abbildung 5-43 verifiziert werden kann.

#### 5.4.1.3 Fazit

Halogenfrei flammgeschütztes PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL zeigen nach der Mehrfachverarbeitung den Erhalt der flammwidrigen Eigenschaften (V-0). Die nachgewiesene Verkürzung der Glasfasern ( $\mu$ -CT) hatte keine negativen Auswirkungen auf das Brandverhalten, führte jedoch erwartungsgemäß zu einer Verschlechterung des E-Moduls und der Zugfestigkeit. Entgegen der Erwartung nimmt die Bruchdehnung mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen ab. Damit stellt die Schädigung der Polymermatrix (GPC-Analyse) den dirigierenden Degradationsprozess dar. Diese dominiert über der Glasfaserverkürzung, welche zu einer Erhöhung der Bruchdehnung führen würde.

Auch nach der beschleunigten Alterung von Prüfkörpern und Granulaten mit anschließendem Spritzguss bleibt die bestmögliche Brandklassifizierung nach UL94 (V-0) bei PA66/GF/DEPAL erhalten. Der E-Modul und die Zugfestigkeit verharren während der gesamten Lagerungsdauer auf dem gleichen Kennwertniveau, wohingegen die Bruchdehnung um 10 % (relativ zur Neuware) abnimmt.

#### 5.4.2 Untersuchungen von Polyamid 6/ Melamincyanurat für die Anwendung in der Elektrik/Elektronik

Melamincyanurat (MC) wird als additives Flammenschutzmittel in unverstärktem PA6 und PA66 als auch in Kombination mit Ammoniumpolyphosphat APP in intumeszierenden Flammenschutzsystemen (Kap. 2.5.2.3) für Polypropylen eingesetzt.<sup>[10]</sup> Bei einer Temperatur von  $>320^{\circ}\text{C}$  beginnt MC sich zu Melamin und Cyanursäure endotherm zu zersetzen. Als weitere

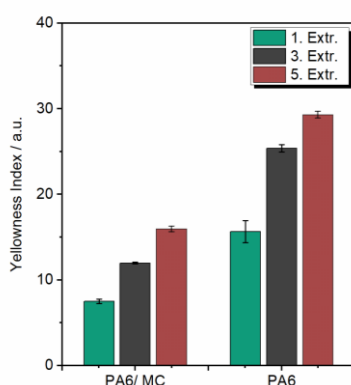
Zersetzungsgase werden Ammoniak, Wasser und Kohlendioxid gebildet. Im Brandfall wirkt MC in PA6 hauptsächlich in der kondensierten Phase durch die Freisetzung von Cyanursäure, welche den Abbau der Polyamidkette beschleunigt.<sup>[65, S. 152–154]</sup> Anstelle von Caprolactam, welches das Abbauprodukt von nicht flammgeschützten PA6 darstellt (vgl. Schema 5-8), werden kurzkettige Oligomeren gebildet.<sup>[45]</sup> Diese Oligomere bilden wiederum durch Kondensationsreaktionen stabile, vernetzte Strukturen und führen zur Ausbildung einer Schutzschicht gegen Wärme und brennbare Gase.<sup>[128]</sup>

Infolge der Viskositätsabnahme entstehen sehr kleine Schmelztropfen, wodurch der Brennstoff aus der Brandzone entfernt wird. Melamin wird dagegen verdampft und verdünnt gemeinsam mit anderen inerten Zersetzungsprodukten wie Ammoniak die Brandgase und den Luftsauerstoff.<sup>[65, S. 152–154]</sup>

#### 5.4.2.1 Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung

Die Alterungssimulation durch Mehrfachverarbeitung wird bei einer Extrusionstemperatur von 270 °C durchgeführt. In Abbildung 5-45 (b) sind fotografische Ausschnitte 1,6 mm dicker UL94-Prüfkörper in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe gezeigt. Anhand der relativen Änderungen des Yellowness Indices (a) lässt sich folgern, dass Melamincyanurat (MC) keinen negativen Einfluss auf die Vergilbung hat. Das Auftreten der Materialvergilbung beim Rezyklieren von PA6 ist literaturbekannt,<sup>[129]</sup> wobei die Ursachen bereits in Abschnitt 5.4.1.1 erläutert wurden.

a) Yellowness Index



b) Verfärbung der 1,6 mm UL94-Pk.

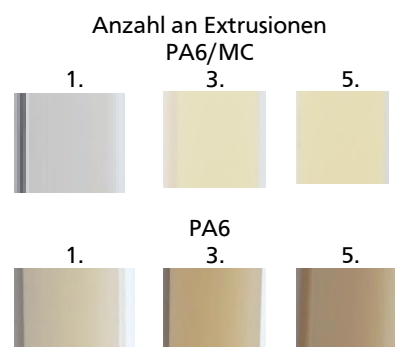
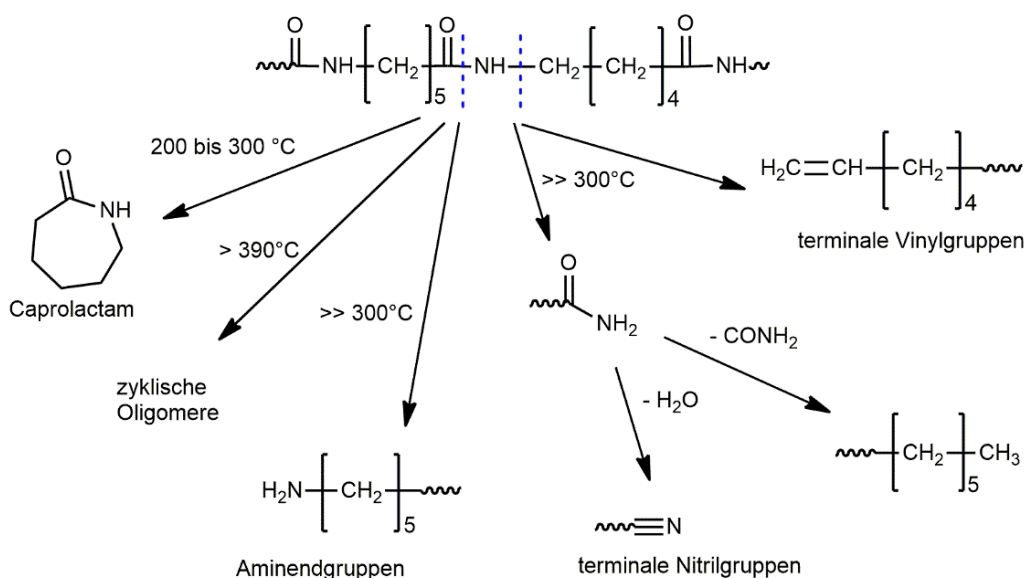


Abbildung 5-45: Yellowness Index von PA6 mit und ohne Melamincyanurat (MC) in Abhängigkeit von der Anzahl an Extrusionen (a) und die Verfärbung der 1,6 mm UL94-Prüfkörpern (b).

Wiederholtes Extrudieren von PA6 ohne MC führt klassischerweise zu einem geringfügigen Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate, was auf verarbeitungsbedingte Kettenspaltungen

zurückzuführen ist.<sup>[130]</sup> Ebenso wird in der Literatur die Bildung monomerer als auch linearer und zyklischer Oligomere angeführt. Abhängig von den Bedingungen treten auch Sekundärreaktionen auf, wodurch die Molekulargewichte erhöht werden.<sup>[131]</sup> In Schema 5-8 ist veranschaulicht, welche Degradationsprodukte durch den thermisch induzierten Abbau von PA6 gebildet werden. Welche Abbaureaktionen bevorzugt ablaufen, hängt vom betrachteten Temperaturbereich ab. Caprolactam wird zwischen 200 °C und 300 °C durch thermisch induzierte Depolymerisation von PA6 gebildet. Dieser Temperaturbereich liegt auch bei der Mehrfachextrusion vor, weshalb Caprolactam ein gebildetes Degradationsprodukt, insbesondere für die PA6-Referenzprobe, darstellt. In Anwesenheit von Wasser tritt dagegen die Hydrolyse der Peptidbindung unter Bildung einer säure- und aminoterminierten Endgruppe auf.<sup>[132]</sup>



Schema 5-8: Thermische Degradationsprodukte von PA6 in Abwesenheit von Nukleophilen (z.B. Wasser).<sup>[132]</sup>

Levchik et al. untersuchten das thermische Abbauverhalten von PA6 in Gegenwart melaminhaltiger Salze wie Melamincyanurat. Während sich reines PA6 erst bei einer Temperatur von 350 °C beginnt signifikant abzubauen, führt der Zusatz an melaminhaltigen Verbindungen zu einer Verringerung der Zersetzungstemperatur im Bereich von 220 °C und 320 °C, wobei kurzkettingen Fragmente gebildet werden.<sup>[45]</sup> Der Abbau von PA6 in Anwesenheit von MC beginnt daher schon im ersten Extrusionsschritt und setzt sich mit jedem weiteren Verarbeitungsschritt fort ( $T_{\text{Extr.}} = 270\text{ °C}$ ). Hieraus resultiert eine Abnahme der Schmelzviskosität, wodurch der MVR mit jeder Extrusionsstufe weiter ansteigt. Ein weiterer

Erklärungsansatz besteht in der Adsorption von Stabilisator an der Oberfläche von Melamincyanurat. Dadurch wird der Stabilisatorgehalt in der Polymermatrix verringert und Degradationsprozesse werden begünstigt.

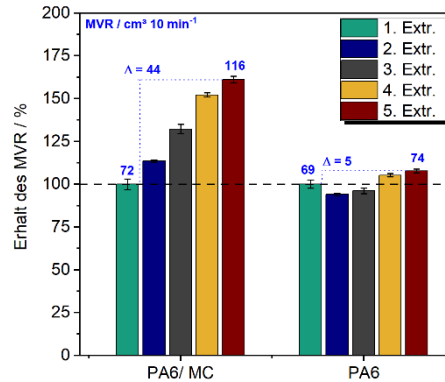


Abbildung 5-46: Einfluss der Mehrfachextrusion (275 °C, 2,16 kg) von PA6 und PA6/MC auf den Erhalt die Schmelze-Volumenfließrate.

Der Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate korreliert hierbei sehr gut mit den Ergebnissen der GPC-Analyse. Nach fünf Extrusionen verringert sich das zahlenmittlere Molekulargewicht um  $\sim 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (vgl. Abbildung 5-47, Peak II). Anhand der Molekulargewichtsverteilung in Abbildung 5-46 (links) lässt sich ein geringfügiger Anstieg niedermolekularer Verbindungen im Bereich  $>10^2 \text{ Da}$  nach der dritten und fünften Extrusion erkennen, welche jedoch nicht mit den mittleren sowie den gewichtsmittleren Molekulargewichten von Peak I verifiziert werden kann.

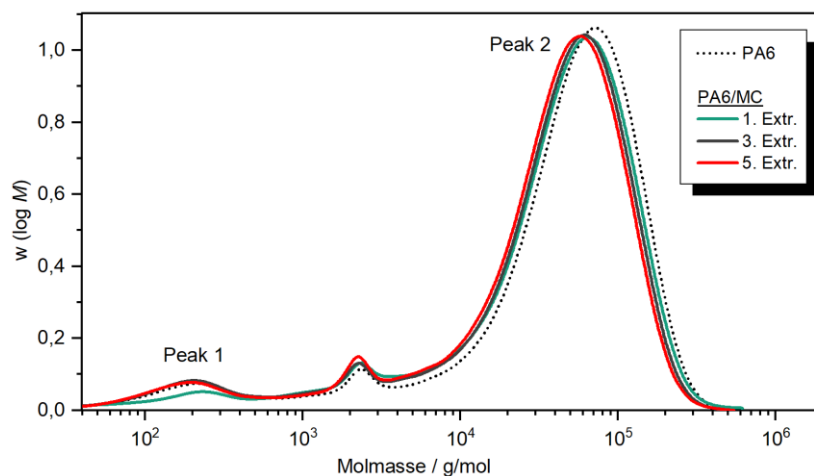


Abbildung 5-47: Einfluss der Mehrfachextrusion (275 °C, 2,16 kg) von PA6/MC auf die Molekulargewichtsverteilung (links) und mittleren Molekulargewichte (rechts).

Tabelle 5-21: Einfluss der Mehrfachextrusion von PA6/MC auf die mittleren Molekulargewichte.

Probe	Extr.	$M_{w, \text{Peak I}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{n, \text{Peak I}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{w, \text{Peak II}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{n, \text{Peak II}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
PA6	—	300	200	75000	37000
	1	400	200	69000	34000
PA6/MC	3	300	200	65000	33000
	5	300	200	61000	31000

Es ist bereits aus der Literatur bekannt, dass eine Mehrfachverarbeitung bei PA6 (ohne MC) kaum Einfluss auf die Schmelzpeaktemperatur ( $T_{\text{Sp}} \sim 220^\circ\text{C}$ , 2. Heizlauf) hat, welche mit der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt werden kann.<sup>[133,134]</sup> Weiterhin zeigt sich bei der Mehrfachextrusion von PA6, dass nach der fünften Extrusionsstufe die Kristallinität bei reinem PA6 annähernd konstant bleibt.<sup>[129,135]</sup>

Bei PA6/MC wird bei der Mehrfachextrusion dagegen ein abweichender Trend beobachtet. In Tabelle 5-22 sind die Ergebnisse der DSC nach der ersten und fünften Extrusionsstufe von PA6/MC aufgelistet. Mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen nimmt die Schmelz- und Kristallisationsenthalpie zu. Nach Gl. 8-2 resultiert hierbei eine Zunahme der Kristallinität ( $w_c$ ) von 4 %, wobei von einer Schmelzenthalpie von  $190 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  für 100% kristallines PA6 ausgegangen wird.<sup>[136]</sup> Die Erhöhung der Kristallinität lässt sich damit auf den zuvor genannten Kettenabbau von PA6 zurückführen. Kürzere Kettensegmente sind im Vergleich zu langkettigen mobiler und können sich daher leichter an die Kristallite anlagern.

Tabelle 5-22: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PA6/MC auf die Schmelz- und Kristallisationskennwerte.

Probe	Extr.	1. Abkühlung				2. Aufheizen				
		$T_{\text{KP}}$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ / $\text{J g}^{-1}$	$T_{\text{Onset}}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{\text{Endset}}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{\text{Sp}}$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ / $\text{J g}^{-1}$	$w_c$ / %	$T_{\text{Onset}}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{\text{Endset}}$ / $^\circ\text{C}$
PA6/MC	1	195	59	202	187	220	57	30	209	227
	5	196	65	203	187	220	64	34	209	226

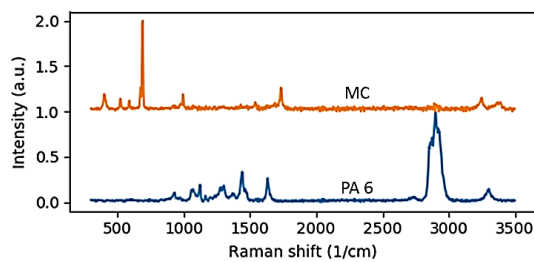
\*Enthalpien korrigiert mit dem Anteil an Flammenschutzmittel.

Um Rückschlüsse auf die Dispergierung der FSM-Partikel in der Polymermatrix zu erhalten, werden Probenquerschnitte der Zugprüfstäbe mittels Raman-Mikroskopie über eine Fläche von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  analysiert. In allen Proben werden lediglich die Raman-Spektren für PA6 und



Melamincyanurat gefunden. Aus der erhaltenen Intensitätsverteilung der Reinsubstanzen ergibt sich durch Überlagerung der Spektren die Dispergierung des Flammenschutzmittels (weiß) in der Polymermatrix (schwarz), die in Abbildung 5-48 (b) dargestellt ist. Eine feinere Verteilung der MC-Partikel wird dadurch belegt, dass die MC zugeordneten Bereiche in Weiß abnehmen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen PA6 und MC und dem Vorliegen von Wasserstoffbrücken ist eine hohe Verträglichkeit an der Phasengrenzfläche gegeben, welche eine feinere Verteilung der MC-Partikel begünstigen.

a) Raman-Spektren der Reinsubstanzen



b) Dispergierung von MC (weiß) in der PA6-Matrix (schwarz)

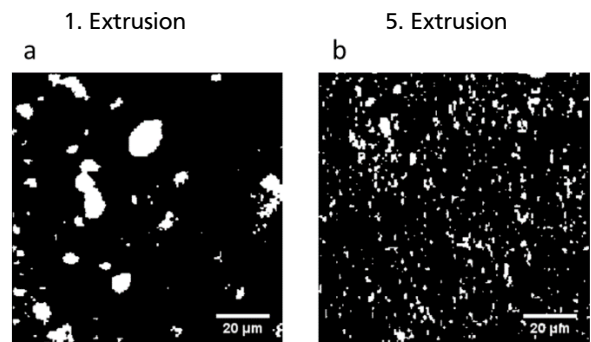


Abbildung 5-48: Raman-Spektren von Melamincyanurat (MC) und Polyamid 6 (a) und das durchgeführte Raman-Mapping ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) von Querschnitten der spritzgegossener Zugprüfstäbe nach der ersten und fünften Extrusionsstufe von PA6/MC (b).

In Abbildung 5-49 ist der Erhalt der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Extrusionsstufe dargestellt. Der Zusatz von 10 % MC in PA6 führt bereits zu deutlichen Änderungen der mechanischen Kennwerte im Primärmaterial. Der E-Modul steigt von rund 3200 MPa auf 3650 MPa, wohingegen die Zugfestigkeit von 69 MPa auf 66 MPa abfällt. Einen signifikanten Einfluss hat der FSM-Zusatz auf die Bruchdehnung, welche von 55 % auf 21 % verringert wird.

Das Rezyklieren führt bei PA6 und PA6/MC zu einem geringfügigen Anstieg des E-Moduls und der Zugfestigkeit sowie der Abnahme der Bruchdehnung. Der gleiche Trend wurde auch in der Literatur bei PA6 (ohne MC) gefunden.<sup>[130]</sup> Alle drei Kennwerte sind mit der Erhöhung der Schmelzenthalpie (Kristallinität) in Tabelle 5-22 sowie der Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Anzahl an Extrusionen zu begründen.<sup>[134]</sup>

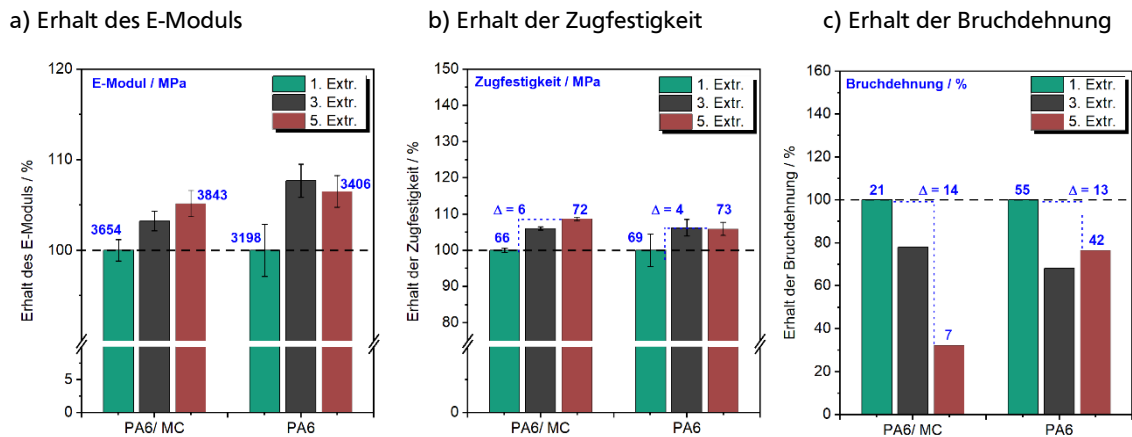


Abbildung 5-49: Einfluss der Mehrfachextrusion auf den Erhalt der mechanischen Kennwerte von Zugprüfstäben bei PA6 mit und ohne Melamincyanurat (MC).

Die Mehrfachverarbeitung von PA6/MC hat dagegen keinen Einfluss auf die Einstufung der Klassifizierung nach den UL94-Vorgaben (vgl. Tabelle 10-34, S. 181). Alle Proben tropfen bei der zweiten Beflammung nicht brennend, mit zwei bis vier Tropfen ab. Allerdings stellt sich bei der optischen Bewertung der 1,6 mm UL94-Prüfkörpern nach bestandener Brandprüfung heraus, dass sich mit steigender Anzahl an Verarbeitungszyklen die Kunststoffschmelze nach der zweiten Beflammung länger zog bis sie erstarrte, was mit dem Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate korreliert.



Abbildung 5-50: Mehrfachextrusion von PA6/MC, UL94-Prüfkörper mit 1,6 mm Dicke nach bestandener UL94-Brandprüfung.

#### 5.4.2.2 Verbesserung der Mechanik unter Erhalt der Flammwidrigkeit

Aus dem vorherigen Kapitel geht hervor, dass das Rezyklieren von PA6/MC zu einem Molekulargewichtsabbau führt. Diese Änderungen auf molekularer Ebene sowie die Erhöhung der Kristallinität begründen die Verschlechterung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen. Obwohl es auch zur Verringerung der Schmelzviskosität

---

kommt (MVR nimmt zu), bleibt die bestmögliche Brandklassifizierung (V-0) nach fünf Extrusionen erhalten.

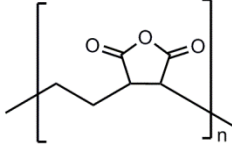
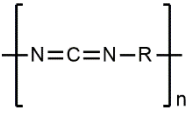
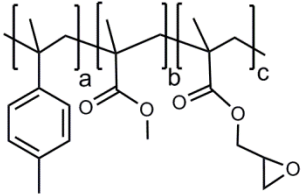
Grundsätzlich lassen sich die mechanischen Eigenschaften durch den Einsatz kettenverlängernder Additive aufbessern. Dabei handelt es sich um reaktive Moleküle, die in der Lage sind, die Polymerketten von PA6 intermolekular miteinander zu knüpfen. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen auch für Reparaturkonzepte von Rezyklaten eingesetzt, wodurch deren Eigenschaftsbild aufgebessert wird.<sup>[40]</sup> Allerdings ist deren Einsatz in Anwesenheit eines Flammenschutzmittels bis heute nicht untersucht worden.

In diesem Kontext wird nun experimentell untersucht, ob kettenverlängernde Additive in PA6/MC eingesetzt werden können. Das Hauptaugenmerk liegt darauf, die mechanischen Kennwerte jedoch unter Erhalt der bestmöglichen Brandklassifizierung (V-0) aufzubessern. Die Untersuchungen werden an dem Material nach der fünften Extrusionsstufe durchgeführt, was die größte Schädigung erfahren hat. Die Einarbeitung der Additive erfolgt bei einer Verarbeitungstemperatur von 240 °C und einer Verweilzeit von 60 s an einem Mini-Extruder mit Vakuumentgasung. Für Polyamid 6 ohne FSM-Zusatz werden typischerweise bifunktionelle Kopplungsreagenzien wie Oxazoline und Oxirane (Epoxide) eingesetzt. Höherfunktionalisierte Kettenverlängerer führen zu Verzweigungen bis hin zur ungewollten Vernetzung.<sup>[137]</sup> Multifunktionalisiert werden sowohl Oligomere als auch polymere Verbindungen, welche eine Vielzahl von Polymerketten miteinander verknüpfen.<sup>[138,139]</sup> Die Erhöhung der Molekulargewichte lässt sich grundsätzlich durch die Konzentration des Kettenverlängerers sowie der Anzahl reaktiver Gruppen einstellen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass neben der Mechanik auch die schmelzrheologischen Eigenschaften des Kunststoffes beeinflusst werden, denen eine besondere Bedeutung im Wirkungsmechanismus von Flammenschutzmitteln zukommt. Dies gilt insbesondere für abtropfende Systeme wie PA6/MC, bei denen davon auszugehen ist, dass sich eine Erhöhung der Schmelzviskosität empfindlich auf die Flammwidrigkeit beziehungsweise das Abtropfverhalten auswirkt.

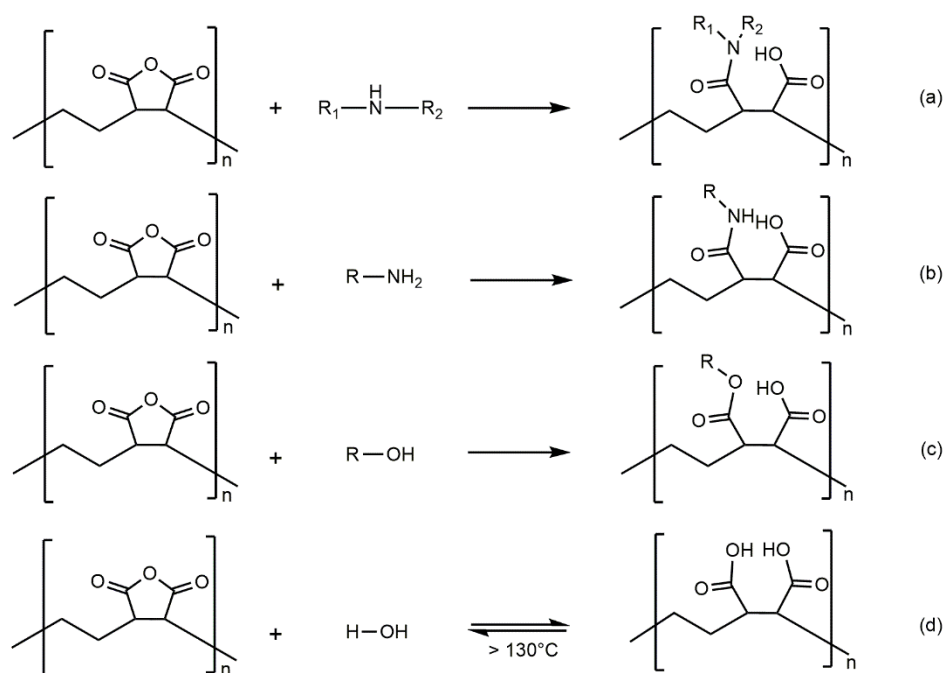
In Tabelle 5-23 sind die chemischen Strukturformeln und wichtigsten Merkmale der eingesetzten Kopplungsreagenzien aufgelistet. Diese unterscheiden sich in der Art und Anzahl an Funktionalisierungen sowie dem Molekulargewicht (Oligomer/Polymer). Wird davon ausgegangen, dass ein Teil der Makromoleküle auf der Oberfläche des Flammenschutzmittels (MC) adsorbiert, stehen noch weitere Reaktionszentren zur Verfügung, welche in die Polymermatrix ragen. Diese sind wiederum in der Lage, die PA6-Ketten intermolekular miteinander zu verknüpfen. Zudem handelt es sich bei allen Kettenverlängerern um Feststoffe, welche an dem verwendeten Mini-Extruder leicht dosiert werden können.

Es sei erwähnt, dass das eingesetzte Polyamid 6 nicht „endcappt“ ist und daher eine Säure- und eine Amino-Terminierung aufweist. Diese Endgruppen werden jedoch durch den chemischen Abbau (siehe Kap. 2.3) während der Verarbeitung als auch in der Gebrauchsphase gebildet und dienen als potenzielle Anknüpfungspunkte für die Kettenverlängerer.

Tabelle 5-23: Chemische Strukturformeln und Eigenschaften der eingesetzten kettenverlängernden Additive.

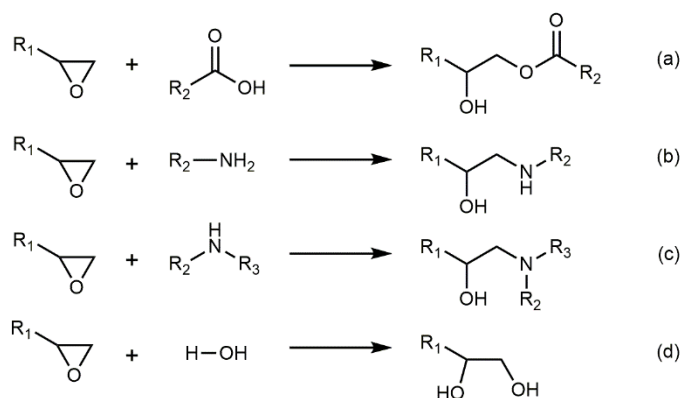
Strukturformel:			
Reaktive Gruppe:	Maleinsäureanhydrid MAH	(aromatisches) Carbodiimid	Epoxy-funktionalisiertes Polymer
$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	27000	$\approx 3000$	—
$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	60000		7100
Anzahl reaktiver Zentren:	MAH-Gehalt: 77,3 %	Carbodiimid-Gehalt: > 12,5 %	Epoxy-Gehalt: 14,6 %
Schmelzpunkt:	170 °C	60 – 90 °C	keinen ( $T_g = 65^\circ\text{C}$ )
Produktname	ZeMac® E60P <sup>[140]</sup>	Stabaxol® P <sup>[141]</sup>	Joncryl® ADR 4400 <sup>[142]</sup>

Nachfolgend werden die zugrundeliegenden Reaktionen der Kettenverlängerer aufgeführt, welche für Polyamide (ohne MC) geeignet sind. In Schema 5-1 sind diese für Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen (PE-*alt*-MAH, Copolymer) gezeigt, wobei Maleinsäureanhydrid (MAH) die reaktive Gruppe darstellt. Es ist sowohl für den Einsatz in Polyamiden als auch in PBT, PET/PBT-Blends und Polycarbonat geeignet.<sup>[143]</sup>



Schema 5-1: Reaktionen der Kettenverlängerung und reversiblen Hydrolyse von Polymaleinsäureanhydrid-*a/t*-ethylen.<sup>[143]</sup>

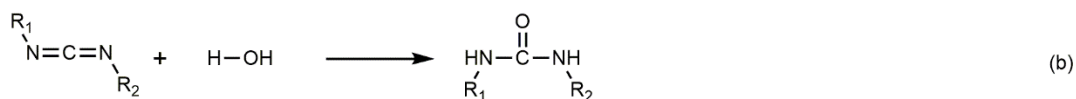
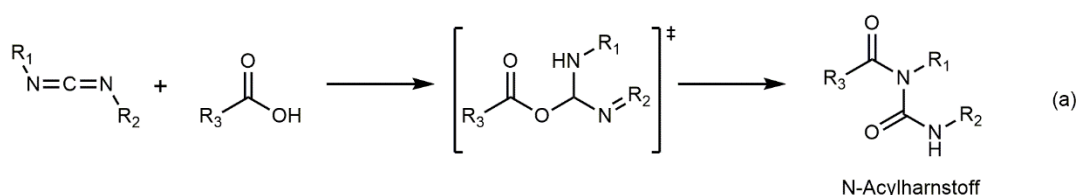
Eine weitere Alternative der multifunktionalen Kettenverlängerung (vgl. Schema 5-2) stellen Epoxy-funktionalisierte Polymere dar, die mit den Endgruppen Amino- bzw. Carbonsäure-terminierten Endgruppen von Polyamiden reagieren können.<sup>[134]</sup>



Schema 5-2: Mechanismus der Kettenverlängerung von PA 1010 durch ein Epoxid.<sup>[144,145]</sup>

Ebenso werden polymere Carbodiimide  $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$  ( $\text{R}$ = Alkylreste, Arylreste) als Kopplungsreagenzien angeführt, die auch als Hydrolyseschutzmittel und Säurefänger fungieren. Das in dieser Arbeit eingesetzte aromatische Polycarbodiimid eignet sich dabei für

Polyamide sowie für PET, PBT, PUR, TPU, TPE und EVA.<sup>[146]</sup> Carbodiimide weisen zwei kumulierte Doppelbindungen auf und gehen daher leicht Additionsreaktionen mit reaktionsfähigem Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ein. Im Gegensatz zu den vorherigen Kopplungsreagenzien reagieren aromatische Carbodiimide (vgl. Schema 5-3) nicht mit der Aminoendgruppe, sondern nur mit der Säureendgruppe des Polyamids. Dabei werden N-Acyl-Harnstoffe als Hauptprodukt gebildet (a). Dadurch soll gezielt eine mögliche Reaktion mit den Amin-Gruppen von MC unterbunden werden. Die Reaktion mit Wasser führt zu disubstituierten Harnstoff-Derivaten (b).<sup>[147, S. 339]</sup>



Schema 5-3: Reaktionen der Kettenverlängerung eines alternierenden Copolymer und einer polymeren Poly-Carbodiimid (PCDI, Stabaxol P) mit einer endterminierten Carboxylgruppe.<sup>[147, S. 339,148]</sup>

Wie bereits erwähnt, stellt der Erhalt der Flammwidrigkeit ein wichtiges Entscheidungskriterium für einen geeigneten Kettenverlängerer dar. In diesem Zusammenhang werden von allen Proben zunächst die flammwidrigen Eigenschaften nach der UL94-Brandprüfung erfasst. Die Ergebnisse von spritzgegossenen 1,6 mm dicken UL94-Prüfkörpern sind in Tabelle 5-24 aufgelistet. Nur der Zusatz von PE-*alt*-MAH mit einem Gewichtsanteil von 1 % führt zum Erhalt der bestmöglichen UL94-Klassifizierung (V-0). Bei der zweiten Beflammung wird bei jedem der fünf getesteten Prüfkörper ein nicht-brennender Schmelztropfen beobachtet.

Ein höherer Zusatz von PE-*alt*-MAH (>1 %) führt dagegen zu einer Verschlechterung des Brandverhaltens (V-2), wobei brennende Schmelzetropfen die Baumwollwatte entzünden.

Ungewöhnlich ist hierbei, dass das Tropfverhalten der einzelnen Prüfkörper zunimmt, obwohl sich nachweislich die Schmelzviskosität bei 2 und 3 % MAH-Anteil weiter erhöht (MVR nimmt zu, Tabelle 5-25). In Summe werden für jeden UL94-Prüfkörper (>1 % PE-*alt*-MAH) nach zwei

Beflammungen zwischen drei und fünf Schmelztropfen erfasst. Die Tropfengröße bleibt hierbei unverändert.

Ein möglicher Erklärungsansatz für das zunehmende Tropfverhalten bei gleichzeitiger Erhöhung der Schmelzviskosität stellt eine veränderte Zusammensetzung der Kunststoffschmelze dar. In diesem Kontext könnte sich der Anteil an leichtflüchtigen Komponenten wie Caprolactam in der Schmelze erhöht haben, dass sich wiederum negativ auf das Brandverhalten auswirkt.

Tabelle 5-24: Übersicht der UL94-Brandergebnisse von PA6/MC nach Einarbeitung von kettenverlängernden Additiven.

Vernetzer	Anteil / %	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5)* 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
ohne	0	0 / 0	0	0 / 5	nein	V-0
PE-alt.-MAH	1	15,6 / 0	15,6	0 / 5	nein	V-0
	2	15,5 / 0	15,5	5 / 5	ja	V-2
	3	18,2 / 2,1	20,3	4 / 5	ja	V-2
Carbodiimid	1	15,6 / 4,0	19,6	5 / 5	ja	V-2
Epoxy	1	18,2 / 4,1	22,3	5 / 5	ja	V-2

\* Tropfende Proben bei Entfernung der Flamme.

\*\* Konzentration des Kettenverlängerers bezieht sich auf den Compound.

Im nächsten Schritt erfolgt eine umfangreiche Charakterisierung der Materialeigenschaften. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 5-25 aufgeführt. Die mechanischen Kennwerte werden nur von den Proben mit 1 % an Kettenverlängerer an kleinen, spritzgegossenen Zugprüfkörpern bestimmt. Im Fall des Carbodiimids tritt eine intensive gelb bis grüne Verfärbung auf und begründet den sprunghaften Anstieg des Yellowness Index. Mit steigender Konzentration an PE-alt-MAH nimmt die Vergilbung geringfügig zu, wohingegen bei dem epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerer keine Verfärbung beobachtet wird.

Das Eingangsmaterial PA6/MC (5. Extr.) weist einen MVR von  $116 \text{ cm}^3 \cdot (10 \text{ min})^{-1}$  auf ( $T_{\text{MVR}} = 275 \text{ °C}$ ). Nach der Einarbeitung des carbodiimid-, als auch des epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerers (1 % bezogen auf den Compound), nimmt der MVR geringfügig ab und liegt in einem Bereich von  $100 \text{ cm}^3 \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ . Im Vergleich dazu führt der Zusatz von 1 % PE-alt-MAH zu einer signifikanten Zunahme der Schmelzviskosität, welcher sich bereits in der reaktiven Extrusion bemerkbar macht. Hierbei nimmt sowohl das Drehmoment von 3,9 Nm auf

---

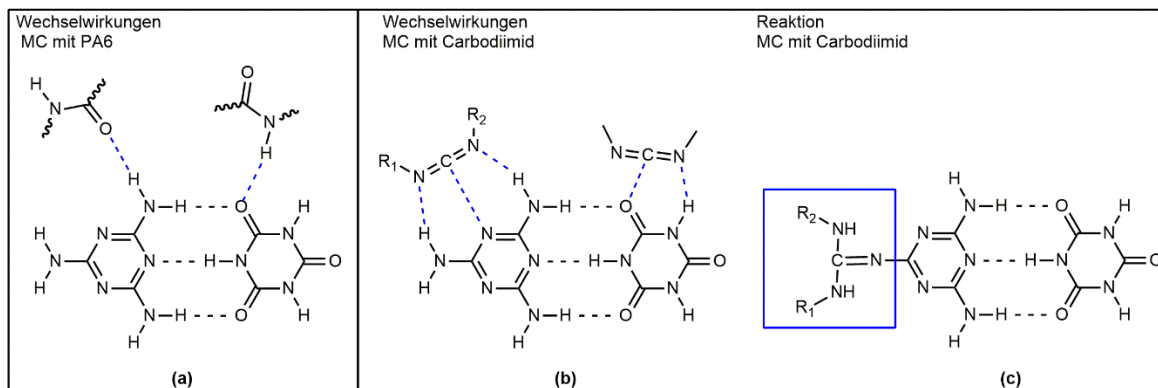
7,3 Nm als auch der Schmelzedruck von 3,9 bar auf 7 bar zu, was bei den zuvor genannten Additiven nicht auftritt. Dies deutet bereits darauf hin, dass keine Reaktion mit PA6 erfolgt ist. Der MVR von PA6/MC in Kombination mit PE-*alt*-MAH beträgt  $56 \text{ cm}^3 \cdot (10 \text{ min})^{-1}$  und liegt damit unterhalb der Neuware (1. Extr.).

Zweifellos lässt sich der Erfolg der reaktiven Extrusion durch die Aufnahme einer Molekulargewichtsverteilung in Abbildung 5-51 (Peak II: a, b) belegen, erkennbar an der hochmolekularen Schulter im Bereich  $>10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Erwartungsgemäß steigt auch das zahlenmittlere Molekulargewicht (vgl. Tabelle 5-26) signifikant an, was mit der Zunahme der Schmelzviskosität korreliert. Die Erhöhung des Molekulargewichts und das Einbringen von Verzweigungspunkten durch PE-*alt*-MAH führt wie erwartet zu einer Verringerung der Schmelzenthalpie von  $64,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $57,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  (siehe Tabelle 10-35, S. 182).<sup>[149]</sup> Längere Ketten sind weniger mobil, wodurch das Anlagern an die Kristallite erschwert wird.<sup>[150]</sup> Ebenso wirken sich die entstandenen Verzweigungspunkte negativ auf den Kristallisationsprozess aus, welche als Abstandhalter fungieren und ebenso das Anlagern der Polymerketten an den Kristallit verhindern. Lui et al. untersuchten die kettenverlängernde Wirkung von Bisoxazolin als Kopplungsreagenz in PA1010. Neben einer Erhöhung der molaren Masse von  $25900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf  $32800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  verringerte sich die Kristallinität um 6,5 % als und die Kristallisationstemperatur um  $2,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[151]</sup>

Bei dem Carbodiimid- und Epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerer lässt sich eine geringfügige Verschiebung anhand der Molekulargewichtsverteilung zu kleineren Molekulargewichten feststellen. Damit erfüllen beide Additive nicht ihren Einsatzzweck. Es stellt sich daher die Frage, warum eine Reaktion mit PA6 nicht stattgefunden hat.

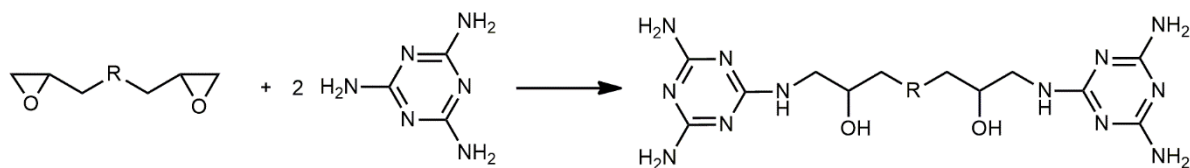
Um einen Erklärungsansatz zu finden ist es hilfreich, mögliche Wechselwirkungen zwischen den Additiven und dem Polymer zu berücksichtigen. In Schema 5-9 (a) sind Wasserstoffbrücken zwischen PA6 und Melamincyanurat dargestellt. Wenn das Carbodiimid nicht mit PA6 nach Schema 5-4 reagiert, liegt das möglicherweise daran, dass eine starke Wechselwirkung mit Melamincyanurat (10 % Anteil im Compound) besteht, welche in Schema 5-9 (b) veranschaulicht ist. Wird angenommen, dass das Carbodiimid sich an die Oberfläche der MC-Partikel anlagert, wird es unwirksam. Die reaktiven Gruppen sind blockiert. Es ist nicht auszuschließen, dass es hierbei sogar zu einer Reaktion an der Phasengrenzfläche MC/Carbodiimid kommt. In der Literatur wird eine Reaktion eines Carbodiimids mit primären und sekundären Aminen angeführt.<sup>[152, S. 99]</sup> Ob diese unter den Verarbeitungsbedingungen nach (c) tatsächlich verläuft, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.





Schema 5-9: Wechselwirkungen zwischen PA6/MC (a) sowie vorgeschlagene Wechselwirkung (b) und Reaktion (c) zwischen dem Carbodiimid und MC.

Analog zum Carbodiimid ist auch bei dem Epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerer davon auszugehen, dass durch die Anwesenheit von MC eine Reaktion mit PA6 nicht stattgefunden hat. Eine Adsorption auf der Oberfläche der MC-Partikel wird durch die Wechselwirkung mit den polaren Estergruppen des epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerers möglich. Ebenso ist es denkbar, dass die Epoxygruppen mit den Aminogruppen des Melamins nach Schema 5-10 reagieren, was in der Arbeit von Cai et al. vorgeschlagen wurde. Diese führten ähnliche Untersuchungen mit einem DOPO-Derivat (DOPO= 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) durch, welches ein Flammschutzmittel für Polyesterfasern darstellt und zunehmend in Epoxidharzen eingesetzt wird. Hierbei wurde das DOPO-Derivat mit zwei Epoxygruppen funktionalisiert und in Anteilen von 1–3 % in PA6/ 10 % MC eingearbeitet. Die erfolgreiche Verknüpfung des bifunktionalisierten DOPO-Derivats mit den PA6-Ketten wurde durch Messungen an einem Rotationsviskosimeter belegt. Mit steigender Konzentration verbesserten sich neben den flammwidrigen Eigenschaften auch die Zug- und Biegefestigkeiten sowie die Schlagfestigkeit. Ferner belegten sich durch Titration, dass das Epoxy-funktionalisierte DOPO-Derivat bevorzugt mit Aminogruppen reagiert.<sup>[149]</sup> Im Vergleich dazu wurde in dieser Arbeit ein Epoxy-funktionalisierter, polymerer Kettenverlängerer eingesetzt. Es lässt sich daher festhalten, dass die chemische Struktur des Epoxids maßgeblich für den Erfolg der reaktiven Extrusion verantwortlich ist.



Schema 5-10: Mögliche Reaktion zwischen MC und dem Epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerer. <sup>[149]</sup>

Wie zu erwarten zeigt sich im mechanischen Verhalten keine Verbesserung nach Einarbeitung des Carbodiimid- als auch des Epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerers. Erstaunlicherweise wird im Gegensatz dazu mit 1 % PE-*alt*-MAH eine Bruchdehnung ( $\epsilon_B$ ) erreicht, die oberhalb dem Kennwertniveau von Neuware (1. Extr.) liegt. Da gleichzeitig die bestmögliche Brandklassifizierung nach UL94 (V-0) erhalten bleibt, stellt dieses Ergebnis einen Meilenstein in der Qualitätsverbesserung von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen dar.

Tabelle 5-25: Übersicht der Ergebnisse von PA6/MC (5. Extr.) nach Einarbeitung der Kettenverlängerer.

PA6/MC	Anteil / %	YI / a.u.	MVR / $\text{cm}^3 \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	$\sigma_m$ / MPa	$\epsilon_B$ / %	pDüse / bar	Drehmoment / Nm	T <sub>m</sub> / °C
1. Extr.	---	7,5 ± 0,2	72 ± 2,2	61 ± 2,2	113 ± 3,3	8	4,2	253
5. Extr.	0	16,0 ± 0,3	116 ± 2,3	58 ± 1,6	93 ± 14,3	5	3,9	256
	1,0	15,9 ± 0,2	56 ± 2,4	77 ± 1,5	157 ± 4,3	7	7,3	256
+ PE- <i>alt</i> -MAH	2,0	18,2 ± 0,4	51 ± 3,7	—	—	7	7,6	258
	3,0	20,4 ± 0,4	47 ± 1,4	—	—	7	8,2	260
+ Carbodiimid	1,0	33,4 ± 0,4	99 ± 3,3	68 ± 1,3	13 ± 2,2	4	3,4	255
+ Epoxy	1,0	16,3 ± 0,3	104 ± 0,6	65 ± 1,6	29 ± 19,7	3	2,6	250

MVR (2,16 kg, 275°C), YI= Yellowness Index / mech. Kennwerte von spritzgetrockneten, kleinen Zugprüfstäbe

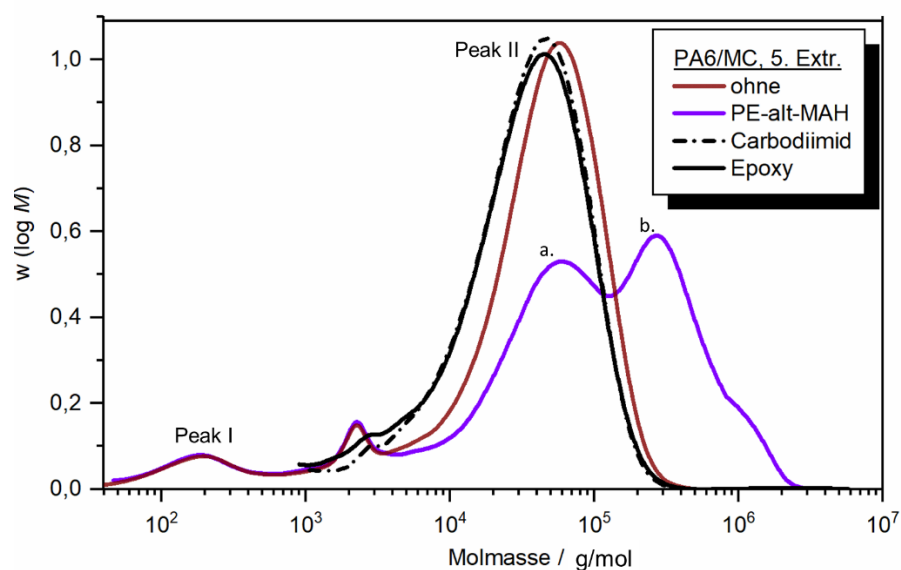


Abbildung 5-51: Molekulargewichtsverteilung von PA6/MC (5. Extr.) nach Einarbeitung von 1 % Kettenverlängerer (RI-Signal).

Tabelle 5-26: Mittlere Molekulargewichte von PA6/MC (5. Extr.) nach Einarbeitung von 1 % Kettenverlängerer.

Probe	$M_{n, \text{Peak I}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{w, \text{Peak I}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{n, \text{Peak II}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{w, \text{Peak II}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
PA6/MC (5. Extr.)	200	300	31000	61400
+ PE-alt.-MAH	200	300	a. 26000 b. 292000	a. 244000 b. 447000
+ Carbodiimid	400	400	25000	49000
+ Epoxy	300	400	24000	49000

#### 5.4.2.3 Fazit

Die Mehrfachextrusion führt bei PA6/MC zu einem signifikanten Anstieg der Schmelze-Volumenfließrate, welcher bei der PA6-Referenzprobe weniger stark ausgeprägt ist. Eine plausible Erklärung für diesen Trend stellt der Kettenabbau dar, welcher durch Gel-Permeations-Chromatographie der Extrudate (PA6/MC) verifiziert werden kann. Nach der fünften Extrusion verringert sich hierbei das gewichtsmittlere Molekulargewicht um  $8500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Der chemische Abbau wirkt sich wiederum negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus. Während der E-Modul und die Zugfestigkeit mit steigender Anzahl an Extrusionsschritten zunehmen, ist eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung zu verzeichnen. Die Ergebnisse lassen sich neben der Kettenverkürzung mit dem Anstieg der Schmelzenthalpie

---

und damit der Kristallinität begründen. Beide Faktoren führen zu einer Verringerung der Bruchdehnung mit steigender Anzahl an Extrusionsstufen. Bei der UL94-Brandprüfung bleibt die bestmögliche Brandklassifizierung (V-0) auch nach fünf Extrusionen erhalten. Durch den Zusatz von 1 % eines MAH-funktionalisierten Kettenverlängerers ist es gelungen, die Bruchdehnung der fünften Extrusionsstufe über das Kennwertniveau von Neuware (1. Extr.) zu bringen, ohne das Brandverhalten zu verschlechtern.

---

## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

Ziel dieser Arbeit war es, das werkstoffliche Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen zu untersuchen und ein grundlegendes Verständnis über ablaufende chemische und physikalische Alterungsprozesse zu gewinnen. Diese treten während der Verarbeitung als auch in der Gebrauchsphase auf und führen zu einem veränderten Eigenschaftsbild des Kunststoffes. Teilweise unterliegen auch die zugesetzten Additive wie Flammschutzmittel unterschiedlichen Degradationsprozessen und ein sicherer Flammschutz ist unter Umständen nicht mehr gegeben. Um die Kreislauffähigkeit dieser Materialien sicherzustellen, wurden repräsentative Vertreter dieser Kunststoffe identifiziert und die zu erwartenden Schädigungsprozesse durch beschleunigte Ofenalterungsversuche und Mehrfachextrusionen (MFE) nachgestellt. Auf Grundlage einer modellhaften Betrachtung auf Basis von Neuware wurden strukturell unterschiedliche Flammschutzmittel, denen verschiedene Wirkungsmechanismen zugrunde liegen (Fest-/Gasphase, Intumeszenz), in die Untersuchungen eingebunden. Diese wurden in verschiedene Thermoplaste (PP, PE, PA6, PA6/GF, PA66/GF, BC/ABS-Blend), teilweise mit Glasfasern verstärkt (GF), eingearbeitet.

Es stellt sich heraus, dass die untersuchten Modellsysteme in sehr unterschiedlicher Weise auf die Belastungsszenarien reagieren und stets die Kombination zwischen Basispolymer/Flammschutzmittel separat voneinander betrachtet werden muss.

Bei den beschleunigten Alterungsversuchen, welche nur von ausgewählten Modell-Zusammensetzungen durchgeführt wurden, zeigt sich, dass die Materialveränderungen in hohem Maße mit den ungefüllten Basispolymeren korrelieren. Hierbei nimmt bei PE/ATH sowie bei ABS (im PC/ABS-Blend/FP 900) durch Ketten-Verzweigungen die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) zu. Bei Polypropylen als Basispolymer (PP/APP, PP/NOR) nimmt dagegen das Molekulargewicht aufgrund des Kettenabbaus ab, wodurch der MVR ansteigt.

Während bei der beschleunigten Ofenalterung chemische und physikalische Alterungsvorgänge in der festen Phase ablaufen, finden bei der Mehrfachextrusion ausschließlich chemische Alterungsvorgänge in der Schmelze statt. Generell lässt sich festhalten, dass die MFE, welche von allen Modellsystemen durchgeführt wurde, zu einem mehr oder minder stark ausgeprägtem Kettenabbau führt. Dieser wurde bei PP/APP, PP/NOR, PC/ABS/FP 900 und PA66/GF/DEPAL anhand der GPC-Messungen verifiziert.

Eine verbesserte Dispergierung des Flammschutzmittels, welche durch die Mehrfachverarbeitung begünstigt wird, kann sich jedoch auch positiv auf die Materialeigenschaften (Flammwidrigkeit, Mechanik) auswirken. Dies wurde exemplarisch bei

---

PA6/MC durch Raman-Mikroskopie und bei PP/PAPP durch REM-Aufnahmen belegt. Es ist möglich, dass dadurch die Effizienz des FlammSchutzmittels gesteigert wird und diese Degradationsprozessen, wie der Verkürzung von Glasfasern (PA66/GF/DEPAL) oder der Verringerung der Schmelze-Viskosität (Anstieg im MVR), entgegenwirkt. Besonders positiv erweist sich die Mehrfachextrusion auf das mechanische Verhalten von hochgefüllten PE/ATH-Zusammensetzungen (FSM-Anteil >60 %), denen ein MAH-funktionalisierter Kompatibilisator zugesetzt wurde. Hier zeigt sich nach fünf Extrusionen eine signifikante Verbesserung der Bruchdehnung, wohingegen die Zugfestigkeit aufgrund des Dispergiereffekts nahezu konstant bleibt.

Im Fall eines Sepiolithen, welcher zur Verbesserung der flammwidrigen Eigenschaften in LLDPE/ATH eingearbeitet wurde, kam es zu einer signifikanten Abnahme der Oxidationsstabilität, obwohl dieser nur zu 3 % im Compound vorhanden war. Die Evaluierung der Oxidationsstabilität erfolgte hierbei durch OIT-Messungen. Es ist davon auszugehen, dass es hierbei zu einer intensiven Wechselwirkung zwischen dem Sepiolithen und dem Stabilisator in Form einer Adsorption kommt, wodurch die Stabilisator-Konzentration in der Polymermatrix signifikant abnimmt. Hinsichtlich der Rezyklierbarkeit ist der Einsatz des verwendeten Sepiolithen zu überdenken.

Verarbeitungsbedingte Schädigungen führten bei Intumeszenz-FlammSchutzsystemen teils zu einer Verschlechterung des Brandverhaltens. Das bei zwei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen (200 °C, 230 °C) extrudierte PP/PAPP zeigte eine abnehmende Tendenz zum Aufschäumen, je höher die Verarbeitungstemperatur gewählt und desto mehr Extrusionsschritte durchlaufen wurden. Dieser Trend wird bei Rückständen aus der TGA- und Cone-Messung beobachtet. Eine plausible Erklärung liefert die Verringerung der Schmelzviskosität (MVR nahm zu). Gase werden bei der Bildung des multizellulären Schaums nicht ausreichend zurückgehalten und treten ungehindert aus der Kunststoffschmelze. Gleichzeitig lässt sich damit auch die Verschlechterung des Brandverhaltens nach UL94 erklären, welche bei einer höheren Verarbeitungstemperatur von 230 °C auftrat.

Es ist davon ausgegangen, dass Anti-Tropfmittel auf Basis von PTFE bei der Mehrfachverarbeitung massiv geschädigt werden, wodurch eine Verschlechterung des Brandverhaltens nach UL94 resultiert. Diese Vermutung geht aus den Probenrückständen bei dem Auflösen der Extrudate in THF hervor und korreliert sehr gut mit dem Anstieg der Schmelz-Volumenfließrate. Eine Schädigung der Polymermatrix (PC/ABS) als auch des FlammSchutzmittels FP 900 konnte durch GPC- und HPLC-Analysen weitgehend ausgeschlossen

---

werden. Zur Aufbesserung der Flammwidrigkeit (UL94) erwies sich insbesondere die erneute Zugabe des Flammschutzmittels als wirkungsvoll.

Eine verarbeitungsbedingte Glasfaserverkürzung wirkt sich bei PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL nicht negativ auf das Brandverhalten aus. Gasphasen-aktive Flammschutzmittel wie DEPAL lassen sich üblicherweise unzersetzt in die Gasphase überführen. Die damit einhergehende thermische Stabilität sowie die kompakte Struktur von DEPAL seien als Gründe genannt, welche sich positiv auf die erhaltenen Ergebnisse ausgewirkt haben. Erwartungsgemäß führt die Verkürzung der Glasfasern zu einem Abfall der mechanischen Kennwerte. DEPAL selbst hat hierbei keinen negativen Einfluss auf die Verkürzung der Glasfasern, was aus dem Vergleich mit der PA66/GF-Referenzprobe hervorgeht.

Bei der Verfolgung des Zieles, die Materialeigenschaften eines simulierten „Altkunststoffes“ aufzubessern, ist ein herausragendes Ergebnis erzielt worden. In diesem Zusammenhang führte die Mehrfachextrusion bei PA6/MC zu einer drastischen Abnahme der mechanischen Kennwerte. Grund hierfür war der Kettenabbau, welcher anhand von GPC-Messungen zuverlässig bestätigt werden konnte. Um das mechanische Verhalten zu verbessern, mussten folglich die Polymerketten wieder intermolekular miteinander verknüpft werden, was generell durch bi- bzw. multi-funktionalisierte Moleküle möglich ist und bei ungefüllten Kunststoffen bereits Anwendung findet. Mit dem Zusatz von 1 % eines MAH-funktionalisierten Kettenverlängerers in das fünfte Extrudat (PA6/MC) ist es gelungen, unter Erhalt der bestmöglichen Brandklassifizierung (V-0) die mechanischen Kennwerte über das Niveau der Neuware anzuheben.

Zusammenfassend liefert diese Arbeit erstmals eine ausführliche Übersicht über das Alterungsverhalten halogenfrei flammgeschützter Kunststoffe beim werkstofflichen Recycling und den dabei auftretenden Problemen. Es konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Modellsysteme abgeleitet, Schädigungs-Mechanismen identifiziert und der Einfluss auf die Materialeigenschaften hergestellt werden. Ein Meilenstein gelang mit dem Einsatz von kettenverlängernden „Reparatur“-Reagenzien in mehrfachextrudiertem PA6/MC. Hierbei konnte das mechanische Kennwertniveau von Neuware übertroffen und zugleich die bestmögliche Brandklassifizierung erhalten werden. Die Ergebnisse sind direkt auf PA6/MC-Industrieabfälle übertragbar und werden den Einsatz von Neuware erheblich verringern.

---

## 6.1 Kritische Betrachtung

Zwar wurden die eingangs gesetzten Ziele mit vielversprechenden Ergebnissen erreicht, die Übertagung in die Praxis ist jedoch nicht ohne Weiteres möglich. Sehr gut lassen sich die Ergebnisse auf Industrieabfälle (Post Industrial) übertragen, da auch hier typenreine Stoffströme mit definierter Zusammensetzung vorliegen. Ebenso ist der Anteil an Verunreinigungen wie Fremdpolymeren verschwindend gering. Bedingt aussagekräftig sind sie jedoch in Bezug auf „Post-Consumer“-Abfälle, wo im besten Fall sortenreine Abfallströme vorliegen. Bei flammgeschützten Kunststoffen kommt erschwerend hinzu, dass bei gleicher Polymersorte auch Flammenschutzmittel unterschiedlicher Wirkungsmechanismen miteinander vermischt werden und die hohen Anforderungen an die Flammwidrigkeit unter Umständen nicht mehr gegeben sind. In der Zukunft sind daher hohe technologische Ansprüche an die Sortieranlagen gestellt, welche wegweisend für ein Post Consumer Recycling sein werden. Äußere Alterungseinflüsse wie Strahlung und aggressive Medien, die zu einem abweichendem Alterungsverhalten führen, wurden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Ebenso muss in Erwägung gezogen werden, dass das reale Alterungsverhalten von dem der beschleunigten Alterungsversuchen ebenso deutlich abweichen kann. In diesem Kontext können durch die erhöhten Temperaturen im Umluftofen verschiedene chemische und physikalische Alterungsvorgänge thermisch aktiviert werden, welche jedoch unter den realen Einsatzbedingungen nicht ablaufen würden.



---

## 7 Ausblick

---

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse und Resultate stellt diese Arbeit eine hervorragende Ausgangsposition für weitere Forschungsarbeiten zum werkstofflichen Recycling halogenfrei flammgeschützter Kunststoffe dar. Insbesondere weil die Ergebnisse bei dem Einsatz von 100 % simuliertem „Altmaterial“ durchgeführt wurden und wie in der Praxis üblich ohne die Beimischung von Neumaterial. Die Relevanz von HFFR Kunststoffen als Sekundärrohstoff wird in der Zukunft aufgrund europäischer Regulierungen, die den Einsatz halogenhaltiger Flammenschutzmittel zunehmend verbietet, weiter zunehmen. Aus diesem Grund sollten heute nur noch halogenfrei flammgeschützte Formulierungen auf den Markt gebracht werden, von denen auszugehen ist, dass sie ausreichende Rezykliereigenschaften aufweisen. Modellhafte Betrachtungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden bieten die Möglichkeit, die Rezyklierbarkeit eines halogenfrei flammgeschützten Kunststoffes zu bewerten. Weiterhin ergeben sich aufgrund der erzielten Ergebnisse weitere Anknüpfungspunkte an diese Arbeit, die auch von hohem wissenschaftlichem Interesse sind.

Am Beispiel von Polyamid 6/Melamincyanurat konnten erfolgreich kettenverlängernde Additive eingesetzt werden. Aus der Literatur sind bereits Kettenverlängerungsreaktionen an Polyolefinen (PE, PP) mit Dicumylperoxid oder tert.-Butylperbenzoat (TBPB) unter Verwendung eines weiteren Reagenz Pentaerythritolallylether (PETA) bei 180 °C durchgeführt worden.<sup>[106]</sup> Es ist daher zu prüfen, ob sich derartige Reaktionen auf halogenfrei flammgeschützte Polyolefine übertragen lassen.

Werkstoffliches Recycling von Gebrauchsabfällen setzt einen hochanspruchsvollen Sortierprozess der Materialien voraus, wodurch ein definierter Rohstoffstrom mit abschätzbarem Eigenschaftsbild erhalten wird. Eine Möglichkeit, halogenfrei flammgeschützte Kunststoffe zumindest sortenähnlich aufzutrennen, stellt dabei die Laserspektroskopie dar, welche heutzutage schon in Trennanlagen integriert werden. Es ist daher zu prüfen, inwieweit die einzelnen Flammenschutzmittel/Polymer-Kombinationen erkannt werden und vor allem welche Materialeigenschaften (Mechanik, Flammenschutz) aus den so erhaltenen Sekundärrohstoffen resultierten. Hierbei können durchaus Unverträglichkeiten zwischen den Polymer/Additiv-Mischungen auftreten, die zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Um diese Herausforderungen zu meistern, wird es erforderlich sein, den Einsatz von Kompatibilisatoren (Phasenvermittler) zur Verbesserung der Materialeigenschaften gezielt zu untersuchen.<sup>[1]</sup>

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Zusammensetzung der Modellformulierungen und der Flammschutzmitteln

Tabelle 8-1: Übersicht der untersuchten halogenfrei flammgeschützten Modellformulierungen (Massenanteile bezogen auf dem Compound).

CZ	Abkürzung	T <sub>Extr.</sub> / °C	Flammschutzmittel		sonstige Additive
			Gew.- Anteil / %	Produktname	
1	PP/NOR	210	0,5	Flamestab NOR 116 FF® (NOR)	0,1% Irgastab FS 301
2		210	1,0		0,1% Irgastab FS 301
3	PE I/ATH	170	60	Apyral 40 CD® (ATH)	5,0 % Compoline CO/LL 0,2 % ADK Stab AO 60
4	PE II/ATH/Sepiolith	170	62	Apyral 40 CD® (ATH)/ Adins Clay 80 T ® (Sepiolith)	5,0 % Compoline CO/LL 0,2 % ADK Stab AO 60 3,0 % Adins Clay 80T
5	PP/PAPP	200	27,5	Adeka Stab FP 2200S® (PAPP basierend)	0,2 % ADK Stab 611
6	PP/APP	230	30	Budit 667® (APP basierend)	0,2 % Irganox B 225
7	PC/ABS/FP 900	260	12	Adeka Stab FP-900® (FP 900)	0,3 % PTFE (Polyflon MPA FA- 500H) 0,2 % ADK Stab 2112
8	PA66/GF/DEPAL	290	20	Exolit OP 1400® (DEPAL basierend)	0,1 % Irgafos 168 0,3 % Irganox 1098 0,2 % Ca.-Stearat 30 % Glasfasern
9	PA6/GF/DEPAL	270	20	Exolit OP 1400® (DEPAL basierend)	0,1 % Irgafos 168 0,3 % Irganox 1098 0,2 % Ca.-Stearat 30 % Glasfasern
10	PA6/MC	270	10	Budit 315® (MC)	0,1 % Irgafos 168 0,3 % Irganox 1098 0,2 % Ca.-Stearat

Tabelle 8-2: Verwendete Abkürzungen der Flammenschutzmittel und Angaben zu deren Zusammensetzung.

Abkürzung des FSM	Haupt- und NebenkompONENTEN des Flammenschutzmittels
<b>APP</b>	Ammoniumpolyphosphat (APP), PPM-Triazin HF
<b>PAPP</b>	Piperazin-Pyrophosphat, Melamin-Polyphosphat (MPP)
<b>NOR</b>	Sterisch gehindertes Amin
<b>ATH</b>	Aluminiumtrihydroxid
<b>DEPAL</b>	Aluminiumdiethylphosphinat, Aluminiumphosphit (Synergist)
<b>MC</b>	Melamincyanurat
<b>FP 900</b>	Bisphenol-A-freier Phosphatester (fest/flüssig bei RT)
<b>FP 800</b>	Bisphenol-A-freier Phosphatester (flüssig bei RT)
<b>Sepiolith</b>	organomodifizierter (Silan) Sepiolith

## 8.2 Verwendete Produkte und Chemikalien

Tabelle 8-3: Verwendete Flammenschutzmittel, die von den aufgeführten Firmen kostenlos zur Verfügung gestellt wurden.

Hersteller-Bezeichnung	Hersteller / Lieferant	CAS
ADK Stab FP-2200 S®	ADEKA Palmarole AG	66034-17-1 (Piperazin-Pyrophosphat)
Budit 315®	Chemische Fabrik Budenheim	37640-57-6
Budit 667®	Chemische Fabrik Budenheim	nicht verfügbar
ADK Stab FP-800®	ADEKA Palmarole AG	1003300-73-9
ADK Stab FP-900®	ADEKA Palmarole AG	1003300-73-9
Exolit OP 1400®	Clariant	(Stoffschlüssel 0459820)
Flamestab NOR 116 FF®	BASF	191680-81-6
PPM-Triazin HF®	MCA Technologies GmbH	1078142-02-5
Adins Clay 80T®	Tolsa	keine

Tabelle 8-4: Verwendete Polymertypen unter Angabe des Produktnamen und Herstellers.

CZ	Polymer	Bezeichnung / Hersteller	MFR / g · 10 <sup>-1</sup>	CAS
1	Polypropylen (Homopolymer)	HD120MO* (Borealis)	8 (230 °C, 2,16 kg)	9003-07-0
2	Polypropylen (PP Copolymer)	BE170CF* (Borealis)	13 (230 °C, 2,16 kg)	9010-79-1
3, 4	Polypropylen (Homopolymer)	Bormed HD800CF* (Borealis)	8 (230 °C, 2,16 kg)	9003-07-0
5	LLDPE (Buten-Copolymer, Ziegler-Natta)	LL 1004AY (ExxonMobil)	2,8 (190 °C, 2,16 kg)	9002-88-4
6	LLDPE (Hexen-Copolymer)	6821N (Sabic)	0,8 (190 °C, 2,16 kg)	9002-88-4
7	Polyamid 66	Ultramid A27E (BASF)	k.A.	32131-17-2
8, 9	Polyamid 6	Durethan B30S (Lanxess)	k.A.	25038-54-4
10	PC/ABS-Blend (80/20)	Bayblend T 90 HT (Bayer)	26 (260 °C, 5 kg)	25971-63-5 (PC) 9003-56-9 (ABS)

k.A.= keine Angabe des Herstellers

LLDPE= Lineares Polyethylen niederer Dichte

Bei der Compoundierung und der Mehrfachextrusion wurden die Granulate vorgetrocknet, um die Hydrolyse der Polymere und der Additive weitgehend zu vermeiden. In Tabelle 8-7 ist der polymerspezifische Feuchtegehalt, der für die Versuche angestrebt wurde, aufgelistet.

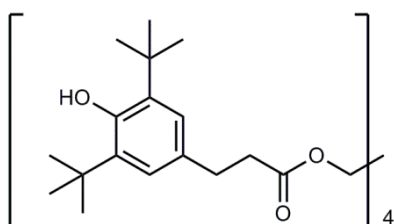
Tabelle 8-1: Angestrebter Feuchtigkeitsgehalt vor der Verarbeitung.

Polymertyp	Max. Feuchte vor der Verarbeitung
PP, PE	<0,003
PA6, PA66	<0,04
PC/ABS-Blend	<0,02 %

Tabelle 8-5: Verwendete Stabilisatoren, Kettenverlängerer und sonstige Additive.

Additive	Zusammensetzung	Hersteller / Lieferant	CAS
ADK Stab A-611®	Wärme- und Prozessstabilisator, 1:1-Gemisch aus ADK STAB AO 60 und ADK STAB AO 2112 (1:1)	ADEKA Palmarole AG	31570-04-4 6683-19-8
ADK STAB AO 60®	Wärmestabilisator (entspricht Irganox 1010)	ADEKA Palmarole AG	31570-04-4
ADK STAB 2112®	Prozessstabilisator (entspricht Irgafos 168)	ADEKA Palmarole AG	6683-19-8
Irgastab FS 301®	Prozess- und Hitzestabilisator, Gemisch aus Irgafos 168® und hochmolekularen Hydroxylamin (Irgastab® FS 042)	BASF	660412-40-8
Compoline CO/LL®	Kompatibilisator, Maleinsäureanhydrid (0,5 % – 1,0 %) gegraftetes Polyethylen	Auserpolimeri	nicht verfügbar
Polyflon MPA FA-500H®	Anti-Tropfmittel (PTFE)	DAIKIN	9002-84-0
ZeMac E60 P®	Phasenvermittler, Vernetzungs-Reagenz auf Basis von Maleinsäureanhydrid	Vertellus	9006-26-2
Joncryl ADR 4400®	Kettenverlängerer für Polykondensate wie PBT, TPU, PC, PC/ABS etc.	BASF	
Stabaxol P®	Hydrolyseschutzmittel für PA, PET, PBT, TPE	Rhein Chemie Rheinau GmbH	029963-44-8
Caesit AV®	Gleitmittel (Calciumstearat)	Baerlocher	1592-23-0

a) Irganox 1010



b) Irganox 1098

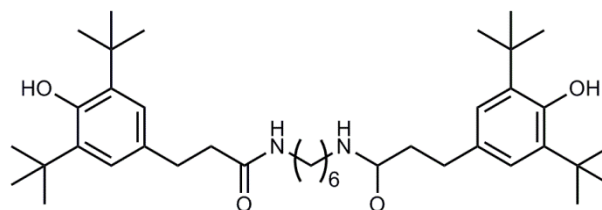


Abbildung 8-1: Molekülstruktur von Irganox 1010 (a) und Irganox 1098 (b).

## 8.3 Verarbeitung der Polymere und Additive

### 8.3.1 Mehrfachextrusion im Technikums-Maßstab

In der nachfolgenden Tabelle sind die Prozessparameter für die Mehrfachextrusionen aufgelistet.

Tabelle 8-6: Extrusionsbedingungen für die Mehrfachextrusion im Technikummaßstab.

Material	Extrudertyp	ASK	Schnecken- konfiguration	Düse	Gesamtdurchsatz 1. Extr. ; 2.–5. Extr. / kg · h <sup>-1</sup>	T-Profil / °C		Drehzahl /min <sup>-1</sup>
						T1	T2 - T9	
PP/ APP	ZSE 27	1	III	ZLD	12 ; 12	230	230	300
PP/ FP- 2200	ZSE 27	1	III	ZLD	12 ; 12	200	200	300
PP (Folien)	ZSE 18	1	VII	ZLD	8 ; 8	210	210	500
PE I & II/ ATH	ZSE 18	2	V ; VI	ELD	2 ; 6	140	165	300
PA6	ZSE 27	2	I ; II	ZLD	8 ; 8	270	270	300
PA6/GF	ZSE 27	2	I ; II	ZLD	8 ; 8	270	270	300
PA66/GF	ZSE 27	2	I ; II	ZLD	8 ; 8	290	290	300
PC/ABS	ZSE 27	1	IV	ZLD	12,4 ; 12,4	260	260	300

ZSE 18: Zweischnellenextruder, 18 mm

ZSE 27: Zweischnellenextruder, 27 mm

ASK: Anzahl der Schneckenkonfigurationen

SK: Schneckenkonfiguration (siehe Kapitel 8.3.1.1)

ELD: Einlochdüse

ZLD: Zweilochdüse

n.v.: nicht vorhanden

Für die Extrusionsversuche wurden drei verschiedene Zweischnellenextruder ZSE verwendet. Die Mehrfachextrusionen aller Modellformulierungen wurden an zwei korotierenden Doppelschnellenextrudern der Firma *Coperion* (18 mm, L/D= 40) und *Leistritz* (27 mm, L/D= 44) im Technikum-Maßstab durchgeführt.

Bei einer Mehrfachextrusion (2. bis 5. Ext.) wurden die Seitenbeschickungen geschlossen und das vorgetrocknete Extrudat der vorherigen Extrusionsstufe über den Haupteinzug des Extruders dosiert.

### 8.3.1.1 Schneckenkonfiguration für die Mehrfachextrusion

In diesem Abschnitt sind die Schneckenkonfigurationen abgebildet, welche in Tabelle 8-6 den einzelnen Formulierungen zugeordnet sind.

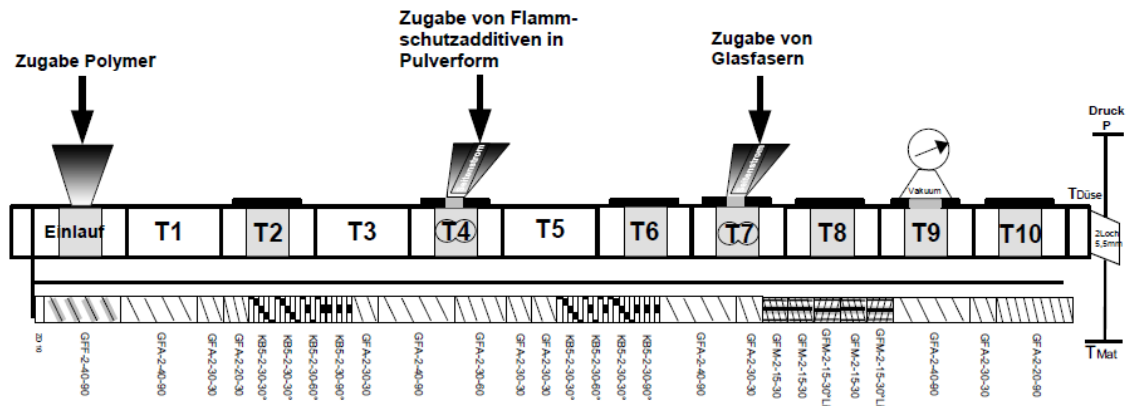


Abbildung 8-2: SK I, ZSE 27, für PA6 und PA66, 1. Extrusionsstufe (Compoundierung).

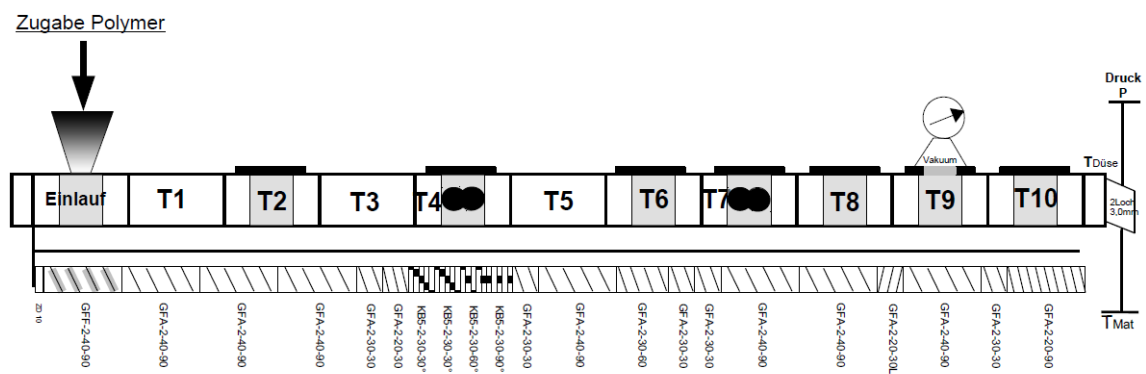


Abbildung 8-3: SK II, ZSE 27, für PA6 und PA66, 2. bis 5. Extrusionsstufe.

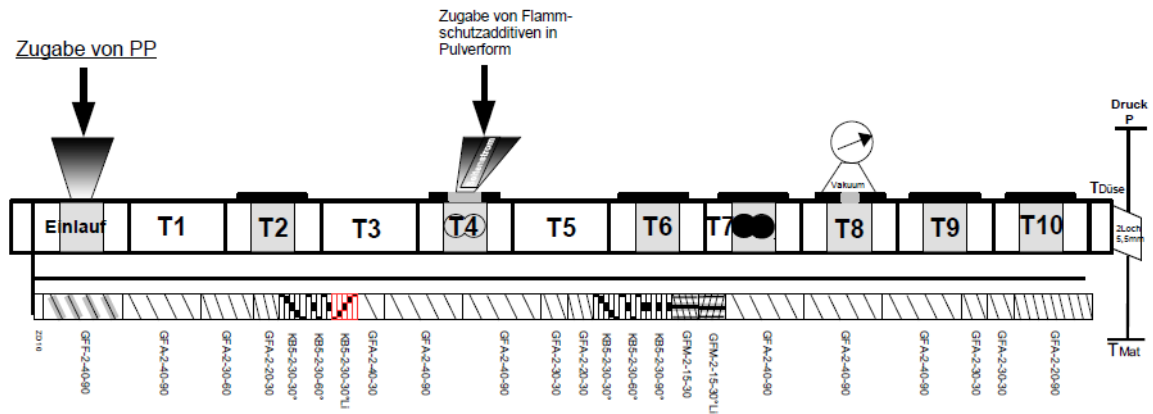


Abbildung 8-4: SK III, ZSE 27, für PP, 1. bis 5. Extrusionsstufe.

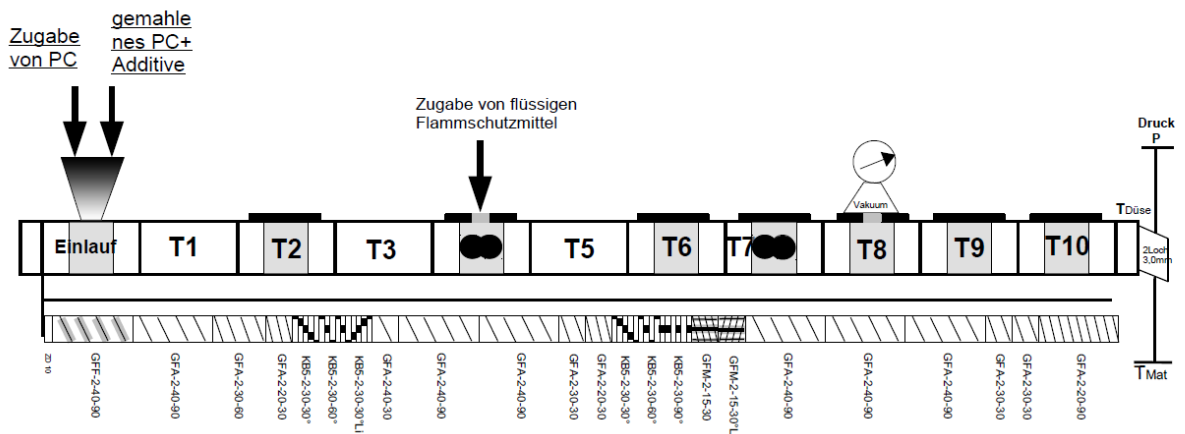


Abbildung 8-5: SK IV, ZSE 27, für PC/ABS, 1. bis 5. Extrusionsstufe. Die Dosierung des Flamm-schutzmittels FP-900 erfolgte über eine selbstkonstruierte, beheizte Flüssigdosierung bei 70 °C.



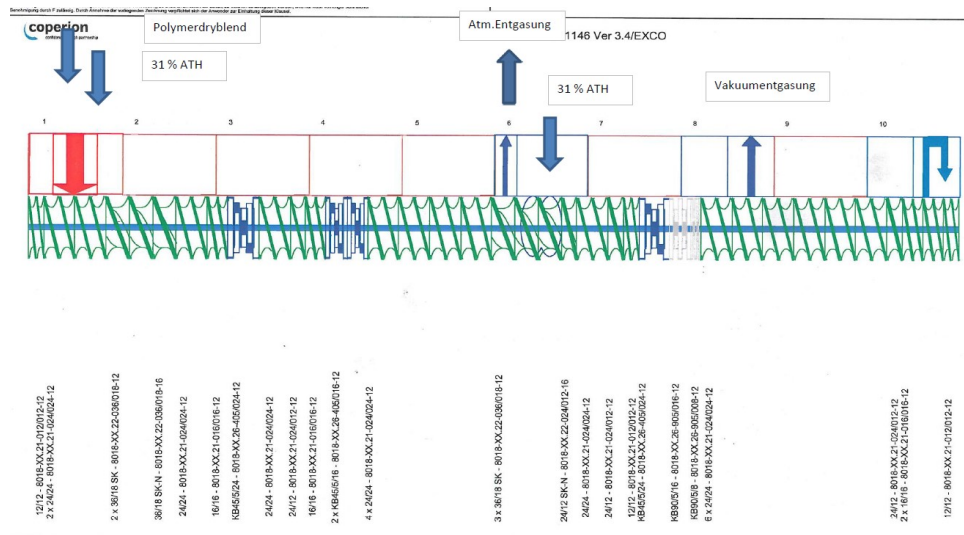


Abbildung 8-6: SK V, ZSE 18, für LLDPE, 1. Extrusionsstufe (Compoundierung). Der Schmelzestrang wurde über ein Förderband an der Luft abgekühlt und anschließend granuliert.

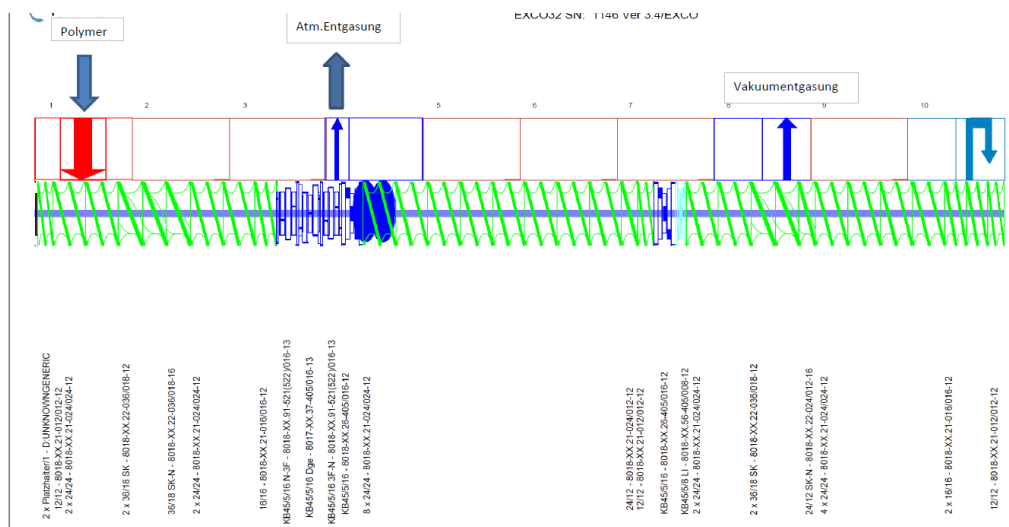


Abbildung 8-7: SK VI, ZSE 18, für LLDPE, 2. bis 5. Extrusionsstufe (Compoundierung). Der Schmelzestrang wurde im Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert.

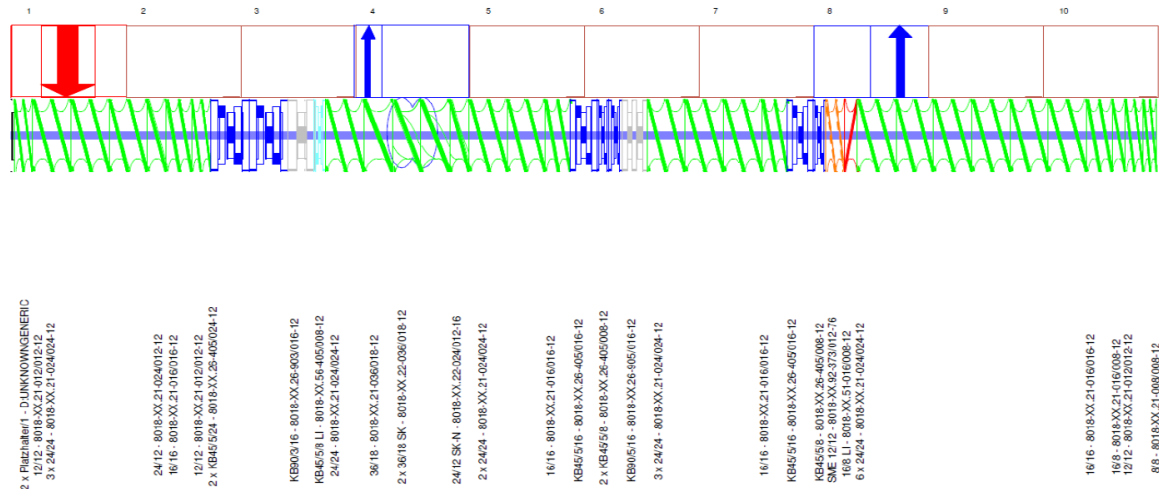


Abbildung 8-8: SK VII, ZSE 18, für PP/NOR, 1. bis 5. Extrusionsstufe. Der Schmelzestrang wurde im Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert.

### 8.3.2 Versuche am Mini-Extruder

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und des Brandverhaltens wurden Versuche an dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder Process 11 der Firma Thermo Scientific mit einem Schneekendurchmesser von 11 mm durchgeführt. Das Längen/Durchmesser-Verhältnis (L/D) betrug 40. Alle Extrusionen erfolgten unter Vakuumentgasung und der gleichen Schneckenkonfiguration, die in Abbildung 8-9 aufgeführt ist. Die verwendeten Temperaturprofile in Tabelle 8-7 richteten sich an die Bedingungen der Technikums-Versuche.

Tabelle 8-7: Extrusionsbedingungen am Mini-Extruder.

Polymer-Matrix	PA6	PC/ABS
T1-Düse / °C	240	260
Gesamtdurchsatz / g·h <sup>-1</sup>	1000	1000
Schneckendrehzahl / min <sup>-1</sup>	200	200
Verweilzeit / s	60	60

Polymere und Additive wurden stets in Pulverform über einen Feeder in den Haupteinzug des Extruders dosiert. Dazu wurden die berechneten und vorgetrockneten Formulierungen in einem Kunststoffbeutel eingewogen und innig vermischt. Die Dosierung erfolgte volumetrisch und musste händisch an den Gesamtdurchsatz des Extruders angepasst werden.

Für die Extrusionsversuche wurde alle verwendeten Kunststoffgranulate in flüssigem Stickstoff abgekühlt und anschließend in einer Mühle der Firma Retzsch (Typ: SM 2000) mit einem 2 mm Bodensieb gemahlen. Das erhaltene Mahlgut wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

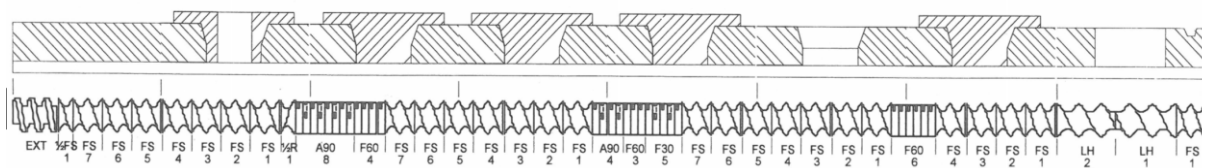


Abbildung 8-9: Schneckenkonfiguration des Mini-Extruders.

### 8.3.3 Prüfkörper-, Platten- und Folienherstellung

#### 8.3.3.1 Folienherstellung

Die Herstellung von 150  $\mu\text{m}$  dicken Folien erfolgte mittels Einschneckenextruder der Firma Brabender GmbH und Co. KG mit Breitschlitzdüse (13 cm) bei einer Verarbeitungstemperatur von 210 °C. Der Extruder war an einer Flachfolienanlage des gleichen Herstellers angeschlossen. Der Versuchsaufbau zu Herstellung von Folien mittels Gießfolienextrusion ist in Abbildung 8-10 gezeigt.



Abbildung 8-10: Herstellung von 150  $\mu\text{m}$  dicken PP-Folien an Einschneckenextruder mit 13 cm Breitschlitzdüse.

#### 8.3.3.2 Spritzguss im Technikums-Maßstab

Die Herstellung der 0,8 mm und 1,6 mm UL94-Prüfkörper (Vertikalbrandprüfung) und großen Zugprüfstäben (Campus, Typ: 1A) aus den hergestellten Kunststoffgranulaten der Technikums-Extrusionen erfolgte an einer Feromatik Demsa Spritzgussanlage der Firma Klöckner.

#### 8.3.3.3 Spritzguss Labor-Maßstab

Der Spritzguss kleinerer Granulatmengen, die an dem Mini-Extruder hergestellt wurden, erfolgte an der Mini-Spritzgussmaschine Babyplast. Hergestellt wurden kleine Zugprüfstäben (Typ: 5A) und 1,6 mm UL94-Prüfkörper.

### 8.3.4 Pressen von Platten und Prüfkörpern

#### 8.3.4.1 Pressen von Cone-Platten, UL94-Prüfkörpern und kleinen Zugprüfstäben

Die Herstellung von 1,6 mm und 3,2 mm dicken UL94-Prüfkörpern von hochgefüllten PE-Formulierungen erfolgte an einer Laborpresse LP 300P der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH. Ferner wurden kleine Zugprüfkörper (Typ 5 A) welche für die Prüfkörper-Alterung (PE I/ATH) bestimmt waren aus einer gepressten Platte ausgestanzt. Des Weiteren wurden auf diese Weise Platten von der Formulierung PP/PAPP für Cone-Messungen hergestellt.

Tabelle 8-2: Parameter zur Herstellung von gepressten Prüfkörpern für die PE/ATH-Formulierungen.

Geometrie	Parameter	Arbeitsschritt		
		Aufschmelzen	Pressen	Abkühlen
1,6 mm UL94	Pressdruck / bar	50	50	50
	Temperatur / °C	180	180	180
	Dauer / min	1	1	15
3,2 mm UL94	Pressdruck / bar	50	50	50
	Temperatur / °C	180	180	180
	Dauer / min	1	1	15
Cone-Platte (100 mm x 100 mm x 3 mm)	Pressdruck / bar	50	50	50
	Temperatur / °C	180	180	180
	Dauer / min	1	1	15

#### 8.3.4.2 Pressen von PE/ATH-Platten mittels Walzfelle

PE-Granulate der Mehrfachextrusion als auch aus der Granulat-Alterung wurden an einem PolyLab-Kneter 5 min bei 140-150 °C aufgeschmolzen. Dieser Durchgang wurde zwei bis dreimal wiederholt. Danach wurde die Schmelze an einer Walze zu Walzfellen verarbeitet. Die Walzfellentemperatur betrug 120 °C. Die Walzfelle wurde anschließend bei 145 °C zu Platten verpresst. Aus den erhaltenen Platten wurden Prüfungen der Mechanik, des Sauerstoffindices, des Durchgangswiderstandes und Cone-Messungen durchgeführt, wobei entsprechende Normprüfkörper ausgestanzt wurden. Die Herstellung der Platten als auch die Prüfungen erfolgten bei der Firma Nabaltec AG.

### 8.3.5 Beschleunigte Alterungsversuche

Beschleunigte Alterungsversuche wurden wie in Kapitel 4.3 beschrieben, in einem Umluftofen der Firma *BINDER GmbH* (Modell ED 115) bei einer Luftwechselrate von 32 x/h durchgeführt. Die Alterungsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8-8: Übersicht der Alterungsbedingungen für die jeweilige Compoundzusammensetzung (CZ).

CZ	Polymer-Typ/ FSM	Abkürzung	Temperatur / °C	Lagerungsdauer / h	Entnahme
1	PP-Homopolymer/ 30 % APP	PP/APP	135	480, 960	Granulat
				240, 480, 720, 960	Prüfkörper
4	PP-Homopolymer / 1 % Melamin-basiertes HALS	PP/NOR	120	480, 960, 1920	Granulat
				480, 960, 1440, 1920	Folien
5	LLDPE / 60 % ATH	PE I/ATH	100	240, 480	Granulat
				120, 240, 360, 480	Prüfkörper
7	Polyamid 66/ 20 % DEPAL	PA66/GF/DEPAL	120	240, 480	Granulat
				240, 480, 720, 960	Prüfkörper
8	Polyamid 6/ 20 % DEPAL	PA6/GF/DEPAL	120	240, 480, 720, 960	Prüfkörper
10	PC/ABS-Blend/ 12 % FP-900	PC/ABS/FP 900	100	480, 960	Granulat
				240, 480, 720, 960	Prüfkörper

## 8.4 Spektroskopische Analysemethoden

### 8.4.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen wurden an einem Nexus der Firma Nicolet durchgeführt. Die Spektren wurden in abgeschwächter Totalreflektion im Wellenbereich von 4000–400 cm<sup>-1</sup> aufgenommen, wobei die Detektion mit einem Sensor aus Diamant erfolgte. Die Spektrenauswertungen erfolgten mit der Software OMNIC (Version 7.3) der Firma Thermo Scientific.

### 8.4.2 Konfokale Raman-Mikroskopie

Die 1,6 mm UL94-Prüfkörper der zu untersuchenden Proben wurden in der Mitte, quer zu Verarbeitungsrichtung, halbiert. Mit einem Mikrotoms RM2245 der Firma Leica wurde ein

---

Dünnschnitt angefertigt und dieser auf einen Probenträger aufgebracht. Die Querschnittsfläche der Probe wurde an einem Alpha500 Raman-Mikroskop der Firma WITec analysiert, wobei ein Zeiss EC Epiplan-Neofluar 100x/0.9 NA Objektiv eingesetzt wurde. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 532 nm (Nd:YAG Laser, Laserenergie 10 mW). Die untersuchte Fläche fürs das Mapping beträgt  $100 \cdot 100 \mu\text{m}$ .

## 8.5 Thermische Analyseverfahren

### 8.5.1 Thermogravimetrische Analyse

Das Schmelz- und Abbauverhalten der Kunststoffproben und der Additive wurde durch simultane thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie mit einer TGA/DSC 1 der Mettler-Toledo AG bestimmt. Die Kalibrierung der Temperatur und des Wärmestroms erfolgte über eine universelle Kalibrierung in 70  $\mu\text{L}$  Keramik-Tiegeln. Für die Kalibrier-Messungen wurden Indium-, Zink-, Aluminium- und Gold-Standards der Mettler-Toledo AG verwendet, wobei die Onset-Temperatur und die Schmelzenthalpie zur Auswertung herangezogen wurden.

Die Messungen von Proben wurden in 150  $\mu\text{L}$  Keramiktiegeln durchgeführt, da diese die Platinoberfläche des DTA-Sensors abdecken bzw. schützen. Die Probenmengen für Kunststoffgranulate betrug 10 ( $\pm 0,1$ ) mg, die der Additive 5 ( $\pm 0,1$ ) mg.

Das Wägesystem wurde kontinuierlich mit 20  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Stickstoff (Reinheit 5.0) gespült und gelangt von dort in den Ofenraum, in dem sich die Probe befindet. Dort wurde das Prüfgas mit einem Volumenstrom von 50  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  zugeführt, wobei Messungen unter Luft- und Stickstoff-Atmosphäre sowie reduzierter Luft (5 % Stickstoff, 95 % Sauerstoff) durchgeführt wurden. Für eine Messung wurde die Proben 5 min bei 35 °C gehalten und danach mit 10 °C/min<sup>-1</sup> auf 850°C erhitzt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der STARE-Software (Version 14.0) der Mettler-Toledo AG. Als Zersetzungstemperatur der jeweiligen Abbaustufe wurde die Onset-Temperatur verwendet. Weiterhin wurde für die Schmelztemperatur das Maximum des Schmelzpeaks verwendet.

### 8.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens wurden die Polymerproben mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) untersucht.

Alle Messungen wurden an einem DSC-1 Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt, welches mit Indium und Zink kalibriert wurde. Zur Analyse wurden ca. 10 mg Probe in ein Aluminiumpfännchen (40  $\mu$ L) eingewogen. Bei den PP-Folien wurden 5 mg eingewogen, wobei kreisförmige Plättchen mit einem Durchmesser von 3,5 mm ausgestanzt und zum Erreichen der Einwaage gestapelt wurden.

Alle Proben wurden mit einer Kühl- und Aufheizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Der Temperaturbereich wurde an den Polymertyp angepasst (Polypropylen: 0 °C–230 °C, Polyamid 6 bzw. 0 °C–250 °C und Polyamid 66, 0 °C–290 °C).

Die Messergebnisse liefern neben der Onset-Temperatur ( $T_O$ ), Endset-Temperatur ( $T_E$ ), und Peak-Temperatur ( $T_P$ ) auch die Schmelzenthalpie ( $J \cdot g^{-1}$ ) der Polymerproben. Die Schmelzenthalpie lässt sich nach Gleichung 8-1 aus den Messdaten berechnen. Die Messwerte wurde hierfür mit dem enthaltenen Flammschutzmittelanteil zuvor korrigiert.

$$\Delta_m H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{Gl. 8-1}$$

Aus dieser lässt sich wiederum der Kristallisationsgrad nach Gleichung 4-5 berechnen. Dabei ist  $\Delta_m H_0$  die Schmelz-enthalpie eines vollkommen kristallinen Polymers, welche mittels Röntgenbeugung aus Strukturdaten der Kristallite ermittelt werden kann.<sup>[45-46]</sup>

In Tabelle 8-9 sind die Schmelzenthalpien ausgewählter Polymertypen bei 100 %iger Kristallisation aufgelistet.

$$w_c = \frac{\Delta_m H_{Probe}}{\Delta_m H_0} \quad \text{Gl. 8-2}$$

Tabelle 8-9: Schmelzenthalpie bei 100%iger Kristallisation.

Polymertyp	Schmelzenthalpie bei 100%iger Kristallinität / $J \cdot g^{-1}$
PA6	190 [136,153]
i-PP	207 [154]



---

### 8.5.3 Oxidations-Induktionszeit

Die Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT) von Polypropylen basierenden Proben wurde mit der *TGA-DSC 1* der Firma *Mettler-Toledo* in Anlehnung der DIN EN ISO 11357-6 unter Luftatmosphäre (Prüfgas, Luft: 50 mL/min, Spülgas, Stickstoff= 20 mL/min) durchgeführt. Die Prüftemperatur lag standardmäßig bei 200 °C, wobei ein 100 µL Aluminiumtiegel verwendet wurde. Für eine Bestimmung der OIT wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Einwaagen der Proben lagen in einem Bereich zwischen 25 mg und 30 mg bei einer Abweichung von  $\pm 2$  mg. Neben Kunststoffgranulaten wurden auch Proben aus von 1,6 mm UL94-Prüfkörper entnommen, die mit eine Lochstanze ( $d = 3,5$  mm) ausgestanzt wurden.

## 8.6 Optische Methoden

### 8.6.1 Rasterelektronenmikroskopie REM

Für die Messungen erfolgten ein *SM 300* der Firma *Topcon*. Die Proben wurden zuvor auf einen Träger mit Graphitklebepad aufgebackt und 180 s beschichtet und leitfähig gemacht. Die Steuerung des Gerätes erfolgte mit der Software des Herstellers (SM300 Application, Version 1.20).

### 8.6.2 Polarisationsmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen von 150 µm PP-Folien wurden an einem Mikroskop BX50 der Firma *Olympus* durchgeführt, welche auf einem Objektträger fixiert wurden. Das Gerät ist mit zwei U Plan-Objektiven ausgestattet sowie einer digitalen Farbkamera vom Typ *XC50*. Es wurden mindestens drei Aufnahmen je Probe durchgeführt. Zur Bildverarbeitung wurde der Bildverarbeitungs-Software *analySIS auto* (Version 5.1) von *Olympus* eingesetzt.

## 8.7 Chromatographische Analysemethoden

### 8.7.1 Größenausschluss-Chromatographie

#### 8.7.1.1 Proben auf Basis von Polypropylen

Die Bestimmung der Molmassenverteilung wurde ein Hochtemperatur-Chromatographen PL 220 der Firma *Polymer Laboratories* (Agilent Inc, Church Stretton, England) verwendet. Die Proben wurden für 2 h bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, sodass eine

---

Massenkonzentration bezogen auf das Polymer von 1 mg/mL erhalten wurde. Nach der Filtration wurde von der erhaltenen Lösung 200  $\mu$ L bei einer Temperatur von 150 °C in die GPC-Anlage injiziert. Die Flussrate betrug 1 mL/min. Als stationäre Phase wurden drei Olexis-Säulen (300 x 8 mm, L x I.D./ Agilent Inc, Church Stretton, England), die mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma Polymer Standards Services GmbH kalibriert waren, verwendet. Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgte mit Hilfe der Software „WinGPC Unity“ des Geräteherstellers. Zur Berechnung der mittleren Molekulargewichte wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

#### 8.7.1.2 Proben auf Basis von Polyamid

Molekulargewichtsverteilungen der PA6- und PA66-Proben wurden mit der Größenausschluss-Chromatographie GPC (SEC, size exclusion chromatographie) bestimmt. Die Messungen wurden an SEC 1100 Anlage der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt und war modular aus einem einer isotaktischen Pumpe (G1310A), einem Autosampler (G1313A), einem Säulenthermostat (G1316A) und einem Entgaser PL-DG-2 der Firma *Polymer Laboratories* aufgebaut. Über den Säulensatz, bestehend aus drei PSS-PFG-Säulen (Porositäten 1000 Å, 300 Å und 100 Å), (0,78 x 30cm) und einer PFG-Vorsäule, erfolgte die Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen. Die Kalibrierung erfolgte mit Polymethylmethacrylat-Standards im Molekulargewichtsbereich von 410 bis 820 000 g·mol<sup>-1</sup>. Der Eluent bestand aus Hexafluorisopropanol HFIP mit Zusatz von 50 mmol·l<sup>-1</sup> Trifluoracetat und wurde bei 30 °C verwendet, wobei die Durchflussrate 1 ml·min<sup>-1</sup> betrug. Die PA-Proben wurden mit einer Konzentration von 2 g · L<sup>-1</sup> in HFIP gelöst und 100  $\mu$ L Probenvolumen zur Analyse injiziert. Die Datenerfassung und Auswertungen wurden mit der Software PSS WinGPC Unity durchgeführt.

### 8.7.1.3 Proben auf Basis von dem PC/ABS-Blend

Die GPC-Analysen wurden von der *ADEKA Polymer Additives Europe* durchgeführt. Für eine GPC-Analyse wurden 130 mg Probe in 70 mL THF gelöst. Unlösliche Bestandteile wurde durch Filtration (Porendurchmesser 0,4  $\mu\text{m}$ ) entfernt und die erhaltene Lösung mittels GPC analysiert.

Tabelle 8-10: HPLC-Analyse zur Untersuchung des Flammschutzmittels ADK STAB FP-900 (ADEKA Polymer Additives).

Säule:	PLgel 5 mm MIXED-C (300 x 7.5 mm)
Eluent:	THF
Flussrate	0,8 mL/min
Temperatur:	40 °C
Detektor:	UV, Messung bei 254 nm
Standard substance:	Polystyrene
Säulenofen-Typ:	JASCO CO-2065 Plus
Detektor-Typ:	JASCO UV-2077 Plus
Pumpen-Typ:	JASCO PU-2080 Plus

### 8.7.2 Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie

Die HPLC-Analysen der flammgeschützten PC/ABS-Proben wurden von der *ADEKA Polymer Additives* in Japan durchgeführt. Dadurch konnten Rückschlüsse auf eine mögliche Zersetzung des Flammschutzmittels gewonnen werden.

Zur Extraktion des Flammschutzmittels (FP-900) wurden 330 mg des PC/ABS-Extrudates in 15 mL Chloroform gelöst. Um das PC/ABS-Blend auszufällen, wurde die Chloroform-Lösung langsam in 40 mL Methanol getropft. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat mittels HPLC analysiert.

Tabelle 8-11: HPLC-Analyse zur Untersuchung des Flammschutzmittels ADK STAB FP-900 (ADEKA Polymer Additives).

Säule:	Xterra RP18 5 mm (4.6 x 250 mm)
Eluent:	Methanol, H <sub>2</sub> O
Methode:	Gradient, 30 % H <sub>2</sub> O auf 2% H <sub>2</sub> O in 30 min
Flussrate	0,8 mL/min
Temperatur:	40 °C
Detektor:	UV, Messung bei 261 nm
Säulenofen-Typ:	JASCO CO-2065 Plus
Detektor-Typ:	JASCO MD-2018 Plus
Pumpen-Typ:	JASCO PU-2089 Plus

---

## 8.8 Sonstige Analysemethoden

### 8.8.1 Feuchtemessung

Die Bestimmung der Feuchte von Kunststoffgranulaten wurde an einem HydroTracer FMX der Firma aboni GmbH. Dadurch wurde sichergestellt, dass die Kunststoffgranulate vor der Extrusion ausreichend getrocknet wurden. Für eine Messung wurden 10 – 15 g Probenmaterial über 100 °C erhitzt, wodurch das gebundene Wasser verdampft. Dieses reagiert in einem weiteren Schritt mit Calciumhydrid, wodurch Wasserstoff gebildet wird. Über einen Sensor wurde die Wasserstoffkonzentration im Probenraum gemessen, wodurch auf den Feuchtegehalt der Probe geschlossen werden kann.

### 8.8.2 Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme wurde nach DIN EN ISO 527-2 von der Nabaltec AG an kleinen Zugprüfstäben (Typ: 5A) durchgeführt. Die Lagerungsdauer betrug 336 h bei einer Wassertemperatur von 70 °C.

### 8.8.3 Messungen der Vergilbung

Die Vergilbung wurde an einem Spectro-Guide der Firma BYK nach ASTM 313-73 (C/2= Licht C/ Winkel) an spritzgegossenen 1,6 mm UL94-Prüfkörpern bestimmt. Der Vergilbungsgrad wurde spektrophotometrisch über den Yellowness Index YI bestimmt, welche nach Gleichung 8-1 berechnet wurde.<sup>(zitiert aus[30, S. 150])</sup> Bei transparenten Proben wurde auf spritzgegossene Campus-Zugprüfstäbe zurückgegriffen, um einen Einfluss der Probenauflage auszuschließen.

$$YI = 100 \cdot \frac{1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z}{Y} \quad \text{Gl. 8-3}$$

Die Tristimuluswerte X, Y und Z stellen die Anteile der drei Primärfarben (Rot, Grün und Blau) am sichtbaren Licht dar. Ein positiver YI zeigt das Vorhandensein und die Stärke der Gelbfärbung an, wohingegen ein negativer YI anzeigt, dass ein Material bläulich erscheint.

#### 8.8.4 Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate

Messungen der Schmelze-Volumenfließrate (MVR, engl. Melt Volume Index) wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 1133-2:2011 mit einem *MI-2.2* Extrusions-Plastometer der Firma *Göttfert* bestimmt. Dabei wurde vorgetrocknetes Kunststoffgranulat in einen beheizbaren Zylinder aufgeschmolzen und mit einem Prüfgewicht beaufschlagt, das die Polymerschmelze durch eine genormte Düse befördert. Die Schmelze-Volumenfließrate gibt an, welches Volumen der Kunststoffschmelze innerhalb von 10 min in Abhängigkeit des Prüfgewichtes und der Prüftemperatur im Messzylinder verdrängt werden.

In der Regel wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und für eine Prüfung 25 Messwerte aufgenommen. Die Vortrocknung der zu prüfenden Kunststoffgranulate erfolgte über Nacht bei 80 °C im Trockenlufttrockner.

Tabelle 8-12: Polymerspezifische Prüfparameter zur Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate.

Polymertyp	PE/ ATH	PP	PA6	PC/ABS
Probenmenge / g	4,0	5,0	4,0	5,0
Prüftemperatur / °C	190	230	270	260
Aufschmelzzeit/ min	5	5	4	5
Prüfgewicht / kg	21,6	2,16	2,16	2,16

### 8.8.5 Zugversuche

Zugversuche erfolgten in Anlehnung der DIN EN ISO 527-1 an spritzgegossenen und ausgestanzten Normprüfkörpern bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 %. Prüfungen von den im Technikum hergestellten *Campus*-Zugprüfkörpern (Typ: 1A) erfolgten an einer Z020 Materialprüfmaschine der Firma *Zwick Roell*. Prüfungen kleinerer Zugprüfkörper (Typ: 5A), die durch den Spritzguss an der Mini-Spritzgussmaschine „Babyplast“ oder durch ausstanzen aus Folien oder gepressten Platten (Prüfkörper-Alterung PE/ATH) hergestellt wurden, erfolgten an einer *ZwickiLine Z 2.5* Materialprüfmaschine der Firma *Zwick Roell*. Die Prüfmaschine war nicht mit Feinwegaufnehmer bestückt, sodass der E-Moduls nur unzureichend bestimmt werden konnte und nicht für die Auswertung herangezogen wurde. Ergänzende Messungen kleiner Zugprüfstäbe (PE-Mehrfachextrusion) wurden von der Nabaltec AG an einer *TIRAtest 2705* Zugprüfmaschine der Firma *Tira Maschinenbau GmbH* durchgeführt. Es wurden zwischen 5 und 8 Probekörper einer Prüfserie gemessen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Prüfparameter in Abhängigkeit des Basispolymers als auch der Größe des Zugprüfkörpers aufgelistet.

Tabelle 8-13: Prüfparameter für große Zugprüfstäbe (*Campus*, Typ: 1A), welche im Technikum spritzgegossen wurden.

Polymertyp	PP	PA6	PA66	PC/ABS
Vorbehandlung der Proben	keine	spritzfrisch	spritzgrisch	spritzfrisch
Parallele Probenlänge	80 mm	80 mm	80 mm	80 mm
Vorkraft				
Prüfgeschwindigkeit (E-Modul)	1 mm/min	1 mm/min	1 mm/min	1 mm/min
Bestimmung des E-Moduls (Dehnung)	0,05 – 0,25 %	0,05 – 0,25 %	0,05 – 0,25 %	0,05 – 0,25 %
Prüfgeschwindigkeit:	50 mm/min	5 mm/min	5 mm/min	5 mm/min

Bei der mechanischen Prüfung kleiner Zugprüfstäbe (Typ: 5A) die aus Folien ausgestanzt wurden, wurde eine Vorkraft von 0,01 MPa unter Einhaltung der DIN 527 angelegt, um die Folien auszurichten. Die angelegte Vorkraft darf nach der Norm hierbei 1/2000 des E-Moduls betragen.

Tabelle 8-14: Prüfparameter von kleinen Normprüfstäben (Typ: 5A), die an der Babyplast-Spritzgussmaschine im Labor oder aus Folien oder gepressten Platten ausgestanzt wurden.

	PP-Folien	PE	PP	PA6
Herstellung	ausgestanzt	ausgestanzt	Spritzguss	Spritzguss
Vorbehandlung der Proben	keine	keine	keine	spritzfrisch
Parallele Probenlänge	25 mm	25 mm	25 mm	25 mm
Vorkraft	0,01	0,01	keine	keine
Prüfgeschwindigkeit mm · min <sup>-1</sup> (E-Modul)	1	1	1	1
Prüfgeschwindigkeit / mm · min <sup>-1</sup>	50	50	50	5

Tabelle 8-15: Abmessungen der Zugprüfkörper zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte nach DIN EN ISO 527.

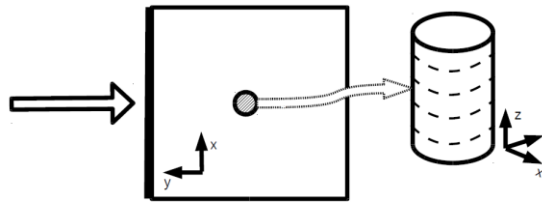
Bezeichnung	großer Zugprüfstab (Campus)	Kleiner Zugprüfstab
Typ (DIN EN ISO 527)	1A	5A
Gesamtlänge $l_0$	$\geq 150$	$\geq 30$
Länge $l_2$	104 bis 113	$\geq 75$
Länge $l_1$	$80 \pm 2$	$25 \pm 1$
Messlänge $L_0$	$50,0 \pm 0,5$	$20,0 \pm 0,5$
Einspannlänge $L$	$115 \pm 1$	$50 \pm 2$
Breite $b_2$	$20,0 \pm 0,2$	$12,5 \pm 1$
Breite $b_1$	$10,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$
(Vorzugs)-Dicke $h$	$4,0 \pm 0,2$	$\geq 2$
Radius $r$	20 bis 25	
Radius $r_1$		$8 \pm 0,5$
Radius $r_2$		$12,5 \pm 0,5$

### 8.8.6 Glasfaserlängenverteilung und -orientierung

Die Orientierung und Längenverteilung von Glasfasern wurde am Fraunhofer Institut LBF in der Gruppe KB-MS durchgeführt. Dazu wurden von spritzgegossenen Campus-Zugstäbe (Typ: 1A) eine 2 mm dicke Probe senkrecht zur Verarbeitungsrichtung aus der Mitte des Zugprüfstabes herausgefräst. Nach dem Polieren der zylindrischen Probe wurde diese mittels Mikrocomputertomographie ( $\mu$ -CT) mit einer Auflösung von  $1,72 \mu\text{m}$  Voxelkantenlänge vermessen und das resultierende Volumenbild mittels einer LBF internen Software quantitativ analysiert. Das Prüfkörperkoordinatensystem wurde wie folgt festgelegt:

Die Y-Achse zeigt dabei parallel zum Schmelzestrom, die Z-Achse steht senkrecht auf der Ebene des Zugstabes. An der Prüfkörperunterseite sei  $Z=0$  (siehe 1). Nicht berücksichtigt wurden Fasern, deren Erkennungsgüte nicht ausreichend hoch oder deren Aspektverhältnis unterhalb einer als noch richtungsabhängig verstärkend wirkenden Grenze (Faserlänge/ Faserdicke  $< 3$ ) lag.

Die Komponente des Faserorientierungstensors  $a_{11}$  entspricht dabei der Orientierung in Verarbeitungsrichtung,  $a_{22}$  senkrecht zur Verarbeitungsrichtung und  $a_{33}$  in Dickenrichtung. Die Tensorkomponente  $a_{ij}$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.



x= zeigt senkrecht zur Fließrichtung in die Prüfkörperebene  $a_{11}$

y= zeigt parallel zum Schmelzestrom  $a_{22}$

z= zeigt senkrecht zum Zugprüfstab  $a_{33}$

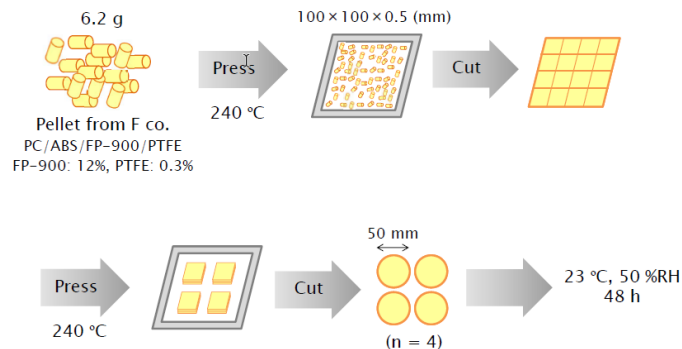
Abbildung 8-11: Probenentnahme aus einem Campuszugprüfstab zur Bestimmung der Glasfaserlängen- und Orientierung. Koordinatensystem (Unterseite  $z = 0$ ) der Probenentnahmestelle aus der Mitte eines spritzgegossenen Campus-Zugprüfstabes.



### 8.8.7 Wellenlängendispersive röntgenspektroskopische Messungen

Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopien WDS (engl. WDX) wurden von der *ADEKA Polymer Additives Europe* durchgeführt. Die Probenpräparation der Extrudate (Granulate) erfolgte nach Schema 8-1. Anschließend erfolgten die WDS-Messungen an einem ZSX Primus (Rigaku) unter den in

Tabelle 8-16 aufgeführten Messparametern.



Schema 8-1: Probenpräparation der PC/ABS-Extrudate. (Bild wurde von ADEKA Polymer Additives Europe zur Verfügung gestellt)

Tabelle 8-16: WDS-Analyse zur Untersuchung der Zusammensetzung (Phosphor, Fluor) flammgeschützter PC/ABS-Extrudate (ADEKA Polymer Additives).

Rohrspannung:	30 kV
Rohrstrom:	100 mA
Detektor:	PC
Messzeit:	P) 8 sec. F) 32 sec.
Messatmosphäre:	Vakuum
Primärer X-ray Filter:	aus
Messdurchmesser:	ϕ 30 mm
Gerätetyp:	ZSX Primus (Rigaku)
X-ray Rohr:	End window type, Rh target

### 8.8.8 Brandprüfungen

Die Durchführung der Brandprüfungen erfolgte in der UL94-Brandtestkammer der Firma *Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH*.

---

### 8.8.8.1 Cone Kalorimetrische Untersuchungen

Cone-Messungen wurden nach ISO 5660-1 bei einer Heizleistung von  $50 \text{ kW/m}^2$  und einer Versuchsdauer von 1200 s an ausgewählten Proben durchgeführt.

Cone-Messungen von den Polypropylen-Proben (FSM= ADK STAB FP 2200S) wurden von der *ADEKA Polymer Additives Europe* an einem *Cone Calorimeter C4* des Herstellers *TOYOSEIKI* durchgeführt. Die gepressten Cone-Platten wiesen eine Fläche von  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  und eine Dicke von 3 mm auf.

Cone-Messungen der Polyethylen-Proben (FSM= Apyral 40 CD) wurden von der *Nabaltec AG* an einem *Dual Analysis Cone Calorimeter* des Herstellers *FTT (Fire Testing Technology)* durchgeführt. Die gepressten Cone-Platten wiesen eine Fläche von  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  und eine Dicke von 2 mm auf.

### 8.8.8.2 Sauerstoffindex

Ein etabliertes Verfahren zur Bewertung der Entflammbarkeit von Kabelformulierungen ist der Sauerstoffindex (LOI, engl. Limiting Oxygen Index) nach ISO 4589. Dieser Kennwert beschreibt die minimale Sauerstoffkonzentration in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch, das gerade noch ausreicht, um die Verbrennung eines vertikal ausgerichteten Prüfkörpers zu unterhalten. Eine Sauerstoffkonzentration unterhalb des LOI-Wertes führt zum Erlöschen der Flamme. Daher deuten hohe LOI-Werte auf eine hohe Flammwidrigkeit hin, wohingegen ein Verringern der LOI-Werte als kritisch zu bewerten ist.

Die Messungen des LOI wurden von der *Nabaltec AG* an einem Oxygen-Index der Firma *FTT* nach DIN EN ISO 4589-2 durchgeführt. Dazu wurden ausgestanzte Probekörper mit der Abmessung  $(7 \cdot 80 \cdot 3) \text{ mm}$  5 s beflammt.

### 8.8.8.3 Durchgangswiderstand

Der Durchgangswiderstand als elektrischer Kennwert für die Isolationseigenschaft eines Materials, wurde von der *Nabaltec AG* nach DIN IEC 60093 an einem Teraohmmeter *HM307* der Firma *fetronic* bestimmt. Dazu wurden jeweils vier Probekörper der Abmessung  $(100 \cdot 100 \cdot 2) \text{ mm}$  aus einer ca. 2 mm dicken Platte ausgeschnitten. Die Oberflächen wurden mit einem Ethanol getränktem Tuch gereinigt. Die Prüfspannungen betrug 100 V oder 500 V bei einer

---

Messdauer von 1 min und einer Messfläche von 24 cm<sup>2</sup>. Die Proben wurden vor der Prüfung 24 h bei 23°C/50% r.F. konditioniert.

$$p_D = \frac{R_D \cdot A}{h} \quad \text{Gl. 8-4}$$

---

## 9 Literaturverzeichnis

---

- [1] R. Pfaendner, *Kunststoffe* **1999**, 89, 76-79.
- [2] B. Huckestein, T. Plesnivý, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 276–286.
- [3] C. Lindner, J. Schmitt, J. Hein, *Kurzfassung der Conversio Studie: Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2019*, Conversio Market & Strategy GmbH, **2020**.
- [4] A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *The Non-halogenated Flame Retardant Handbook*, Wiley, **2014**.
- [5] C. Schultheis, E. Metzsch-Zilligen, Pfaendner R., *Kunststoffe international* **2018**, 39–42.
- [6] FRX Polymers, *FRX Polymer Bromine free Halogen free Flame Retardants*, zu finden unter <https://www.youtube.com/watch?v=HV3QPR5u8KM>, zugegriffen: 20.12.2019.
- [7] Markets, *Global flame retardant market projected to reach US\$11.96 billion by 2025. Additives for Polymers*, Elsevier, San Francisco, **2017**.
- [8] T. Futterer, R. Sauerwein, M. Baumann and others, *Flame retardants in electric and electronic applications*, PINFA Broschüre, **2017**.
- [9] L. S. Birnbaum, D. F. Staskal, *Environmental health perspectives* **2004**, 112, 9–17.
- [10] R. D. Maier, M. Schiller, *Handbuch Kunststoff Additive*, Carl Hanser Verlag, München, **2016**.
- [11] PlasticsEurope, "Plastics the facts 2018", zu finden unter [https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf), zugegriffen: 20.12.2019.
- [12] J. Fessmann, H. Orth, *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure. Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*, ecomed, Landsberg, **2002**.
- [13] B. R. Meyer, D. Falke, *Maßhaltige Kunststoff-Formteile. Toleranzen und Formteilengineering*, Carl Hanser Verlag, München, **2013**.
- [14] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [15] M. Bonnet, *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, Springer, Wiesbaden, **2016**.
- [16] O. Töpfer, M. Clauss, T. Futterer, E. Schmitt, *Conference Paper: Electronics Goes Green* **2012**.
- [17] D. Forsström, *Novel Techniques for characterisation of the oxidative stability of polyamides*, Stockholm, **1999**.
- [18] G. W. Becker, D. Braun, L. Bottenbruch, R. Binsack, *Kunststoff Handbuch. - 3: Technische Thermoplaste. 4: Polyamide*, Hanser, München, **1998**.

- 
- [19] E. Kuram, E. Tasci, A. I. Altan, M. M. Medar, F. Yilmaz, B. Ozcelik, *Materials & Design* **2013**, 49, 139–150.
- [20] D. Tripathi, *Practical Guide to Polypropylene*, RAPRA Technology, **2002**.
- [21] E. C. Blees, *Masterarbeit, Montan Universität* **2016**.
- [22] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [23] D. Forst, M. Kolb, H. Roßwag, *Chemie für Ingenieure*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [24] *Leichtbau in der Fahrzeugtechnik*, Springer Science and Business Media; Springer Vieweg, Wiesbaden, Germany, **2017**.
- [25] M. Adinolfi, K. Ballschmiter, C. Berger, M. Berger, H. Bonka, *RÖMPP Lexikon Umwelt, 2. Auflage, 2000*, Thieme, **2014**.
- [26] K. Ragaert, L. Delva, K. van Geem, *Waste management (New York, N.Y.)* **2017**, 69, 24–58.
- [27] V. Handke, M. Hross, *Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung gemeinnützige GmbH* **2019**.
- [28] J. Meyer, D. Fey, S. Krieg, *Recycling und Rohstoffen. Kunststoff-Sortierung aus Schredderrückständen mit Hochleistungs-Laserspektroskopie*, TK-Verl., Neuruppin, **2017**.
- [29] S. Pongratz, *Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg* **2000**.
- [30] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, München, **2007**.
- [31] *DIN 50035:2012-09, Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*, Beuth, Berlin, DOI 10.31030/1863275.
- [32] Gerhard W. Becker, Dietrich Braun, Bodo Carlowitz, *Die Kunststoffe. Chemie, Physik, Technologie. Kunststoff-Handbuch Band 1*, Hanser, München, **1990**.
- [33] J. M. Hutchinson, *Prog. Polym Sci.* **1995**, 20, 703–760.
- [34] R. R. Bresee, *Journal of the American Institute for Conservation* **1986**, 25, 39–48.
- [35] G. W. Ehrenstein, *Kunststoff-Schadensanalyse: Methoden und Verfahren*, Hanser, **1992**.
- [36] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49, 29–50.
- [37] R.-D. Maier, M. Schiller, *Handbuch Kunststoff-Additive*, Hanser, München, **2016**.
- [38] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Hanser, München, **2011**.
- [39] N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 61, 183–199.
- [40] R. Pfaendner, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 2249–2256.
- [41] J. Troitzsch (Ed.) *Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing and approval*, Hanser, München, **2004**.

- 
- [42] C. A. Wilkie, A. B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [43] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: verstehen und zuverlässig auswählen*, Springer, Heidelberg, **2008**.
- [44] J. Karger-Kocsis, *Polypropylene. An A-Z reference*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**.
- [45] S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, L. Costa, *Fire Mater.* **1997**, *21*, 75–83.
- [46] T. R. Hull, A. Witkowski, L. Hollingbery, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1462–1469.
- [47] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 499–511.
- [48] F. La Mantia, *Handbook of plastics recycling*, Rapra Technology Limited, Shawbury, **2002**.
- [49] G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner, *Recycling von Kunststoffen*, Hanser, München, **1992**.
- [50] T. Imai, S. Hamm, K. P. Rothenbacher, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 652–656.
- [51] F. de Bie, *Flammwidrige Thermoplaste - Strategie und Entwicklung*, Hanser, München, **2002**.
- [52] X. Almeras, M. Le Bras, P. Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi, P. Anna, R. Delobel, *Journal of Fire Sciences* **2016**, *22*, 143–161.
- [53] X. Almeras, M. Le Bras, S. Bourbigot, P. Hornsby, G. Marosi, P. Anna, F. Poutch, *Polymers and Polymer Composites* **2003**, *11*, 691–702.
- [54] H. Horacek, R. Grabner, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 205–215.
- [55] A. BEARD, *ERA Design and Recycling of Electrical and Electronic Equipment* **2005**.
- [56] U. Braun, V. Wachtendorf, A. Geburtig, H. Bahr, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2421–2429.
- [57] A. R. Horrocks, D. Price, *Advances in Fire Retardant Materials*, Elsevier Science, **2008**.
- [58] R. B. Dawson, S. D. Landry (Eds.) *Recyclability of flame retardant HIPSs, PC/ABS, and PPO/HIPS used in electrical and electronic equipment*.
- [59] L. Delva, S. Hubo, L. Cardon, K. Ragaert, *Waste management (New York, N.Y.)* **2018**, *82*, 198–206.
- [60] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz, P. I. Anderson, *Resistance and Stability of Polymers*, Hanser, München, **2013**.
- [61] Rolec, "Brandschutztechnische Prüfverfahren – Normen", zu finden unter <https://www.rolec.de/de/technodisc/brandschutztechnische-pruefverfahren.pdf>, zugegriffen: 20.12.2019.

- 
- [62] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff, Heidelberg, **1993**.
- [63] R. Gul, A. Islam, T. Yasin, S. Mir, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 2772–2777.
- [64] M. Á. Cárdenas, F. C. Basurto, D. García-López, J. C. Merino, J. M. Pastor, *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 2169–2179.
- [65] A. B. Morgan, C. A. Wilkie (Eds.) *The Non-halogenated Flame Retardant Handbook*, John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey, **2014**.
- [66] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, J. Pilař, S. Nešpůrek, J. Kuthan, G.-O. Piringer, H. Zweifel, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 531–538.
- [67] J. Scheirs, J. Pospíšil, M. J. O'Connor, S. W. Bigger (Eds.) *Polymer Durability*, Vol. 249, **1996**.
- [68] G. Titelman, Y. Gonen, Y. Keidar, S. Bron, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *77*, 345–352.
- [69] N. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Springer Netherlands, **1992**.
- [70] J. Pospíšil, *Advances in Polymer Science* **2005**, 76–79.
- [71] I. Vulic, G. Vitarelli, J. M. Zenner, *Macromol. Symp.* **2001**, *176*, 1–16.
- [72] Nanocor, *Technisches Datenblatt. Nanomer® I.44 P*, **2020**.
- [73] S Cheng, W K Wong, I Ahmad, Y G Hsuan, C Y Li, R Cairncross, *Use Oxidative Induction Time to Evaluate Antioxidants in Polyethylene Clay Nanocomposite*, Unpublished, **2010**.
- [74] B. Steinhoff, M. Mazurowski, *iGF Schlussbericht: Durch Dispergierung optimierte Flammenschutzformulierungen für Kunststoff, IGF 18043N*, **2017**.
- [75] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, S. Therias, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *127*, 79–87.
- [76] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, S. Therias, F. Karasu, C. Croutxé-Barghorn, *Prog. Org. Coat.* **2018**, *114*, 145–153.
- [77] G. Marosi, P. Anna, A. Márton, G. Bertalan, A. Bóta, A. Tóth, M. Mohai, I. Rácz, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 1103–1111.
- [78] P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Polymer Engineering. Technologien und Praxis*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [79] P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 2–10.
- [80] I. Sandeman, A. Keller, *J. Polym. Sci.* **1956**, *19*, 401–435.
- [81] N. S. Allen, Norman S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 235–241.
- [82] J. L. Hodgson, M. L. Coote, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4573–4583.
- [83] G. Wypych, *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, Elsevier, **2015**.

- 
- [84] Y. Yijun, R.E. King, P. Patel **2007**.
- [85] S. Leisering, C. A. Schalley, *Tutorium Reaktivität und Synthese. Mechanismen synthetisch wichtiger Reaktionen der Organischen Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, **2017**.
- [86] Carl Roth GmbH, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. TEMPO  $\geq 98\%$ , for synthesis*, Karlsruhe, **2017**.
- [87] T. Kikuchi, Y. Ohtake, K. Tanaka, *International Polymer Science and Technology* **2013**, 40, 7–13.
- [88] BASF Schweiz AG, *Technische Information. Flamestab®NOR 116*, Basel, **2011**.
- [89] A. Psarreas, C. Tzoganakis, N. McManus, A. Penlidis, *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47, 2118–2123.
- [90] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 775–784.
- [91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [92] A. Jansson, K. Möller, T. Gevert, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 82, 37–46.
- [93] S. Bourbigot, Le Bras, M. and Delobel, R., *Carbon* **1995**, 283–294.
- [94] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, 63, 100–125.
- [95] A. V. Markov, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2008**, 39, 227–233.
- [96] H. M. da Costa, V. D. Ramos, M. G. de Oliveira, *Polymer Testing* **2007**, 26, 676–684.
- [97] A. T. Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 134–158.
- [98] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*, **2012**, Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, zu finden unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16173-5>.
- [99] H. W. Wyckoff, *J. Polym. Sci.* **1962**, 62, 83–114.
- [100] A. B. Morgan, J. W. Gilman, *Fire Mater.* **2013**, 37, 259–279.
- [101] A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Wiley, Hoboken, **2007**.
- [102] E. A. Murashko, G. F. Levchik, S. V. Levchik, D. A. Bright, S. Dashevsky, *J Appl Polym Sci* **1999**, 71, 1863–1872.
- [103] B. D. Gesner, P. G. Kelleher, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 2183–2191.
- [104] A. Casale, O. Salvatore, G. Pizzigoni, *Polym Eng Sci* **1975**, 15, 286–293.
- [105] E. Kuram, B. Ozcelik, F. Yilmaz, *Journal of Elastomers & Plastics* **2014**, 48, 164–181.
- [106] D. A. Dixon, B. E. Smart, P. J. Krusic, N. Matsuzawa, *Journal of Fluorine Chemistry* **1995**, 72, 209–214.



- 
- [107] L. Hendrickson, K. B. Connole, *Polym Eng Sci* **1995**, 35, 211–217.
- [108] G. Montaudo, S. Carroccio, C. Puglisi, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 77, 137–146.
- [109] *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*, Elsevier, **2014**.
- [110] J. M. Pérez, J. L. Vilas, J. M. Laza, S. Arnáiz, F. Mijangos, E. Bilbao, M. Rodríguez, L. M. León, *Journal of Materials Processing Technology* **2010**, 210, 727–733.
- [111] S. V. Levchik, D. A. Bright, G. R. Alessio, S. Dashevsky, *J Vinyl Addit Technol* **2001**, 7, 98–103.
- [112] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1528–1545.
- [113] S. Molyneux, A. A. Stec, T. R. Hull, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 106, 36–46.
- [114] C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris, *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier Science, **2014**.
- [115] U. Braun, H. Bahr, B. Schartel, *e-Polymers* **2010**, 10.
- [116] U. Braun, H. Bahr, H. Sturm, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 680–692.
- [117] B. Lánská, L. Matisová-Rychlá, J. Brožek, Rychlý J., *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 433–444.
- [118] R. Li, X. Hu, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 62, 523–528.
- [119] T. Karstens, V. Rossbach, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3033–3053.
- [120] G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik. Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen ; mit 22 Tabellen*, Hanser, München, **1992**.
- [121] A. Bernasconi, F. Cosmi, *Procedia Engineering* **2011**, 10, 2129–2134.
- [122] A. Bernasconi, D. Rossin, C. Armanni, *Engineering Fracture Mechanics* **2007**, 74, 627–641.
- [123] M. Gröning, M. Hakkarainen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 3396–3407.
- [124] P.-A. Eriksson, P. Boydell, J.-A. E. Mnson, A.-C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1631–1641.
- [125] M. Schoßig, *Schädigungsmechanismen in faserverstärkten Kunststoffen*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [126] T. Karstens, V. Rossbach, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3033–3053.
- [127] Adnan Khalil, *Masterarbeit, Technische Universität Darmstadt* **2016**.
- [128] Y. Liu, Q. Wang, *J. Polym. Res.* **2009**, 16, 583–589.
- [129] I. Goitisoló, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 1747–1752.
- [130] K.-H. Su, J.-H. Lin, C.-C. Lin, *J. Mater. Process* **2007**, 192–193, 532–538.
- [131] S. Levchik, Sergei V., E. D. Weil, M. Lewin, *Polym. Int.* **1999**, 48, 532–557.
- [132] R. D. Davis, J. W. Gilman, D. L. Vander Hart, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 111–121.
- [133] Y. P. Khanna, W. P. Kuhn, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1997**, 35, 2219–2231.

- 
- [134] J. E. Crespo, F. Parres, M. A. Peydró, R. Navarro, *Polym Eng Sci* **2013**, 53, 679–688.
- [135] F. Parres, J. E. Crespo, A. Nadal-Gisbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 713–719.
- [136] Y. Shu, L. Ye, T. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 945–957.
- [137] H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser, München, **2009**.
- [138] B. Tuna, H. Benkreira, *Polym Eng Sci* **2018**, 51, S. 2560.
- [139] G. P. Karayannidis, E. A. Psalida, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 2206–2211.
- [140] A. Adur, *Society of Plastics Engineers - EUROTEC 2011 Conference Proceedings* **2011**.
- [141] Rhein Chemie, "Stabaxol P", zu finden unter <https://www.tri-iso.com/rhein-chemie/stabaxol-p.html>, zugegriffen: 20.12.2019.
- [142] M. J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, J. Masia, M. J. Reig-Pérez, N. Montanes, R. Balart, *Materials (Basel, Switzerland)* **2017**, 10.
- [143] A. M. Adur, P. Taranekar, "Extending the End of Life of Polyamides by Upgrading Performance of Recycled and Virgin", zu finden unter [https://www.academia.edu/9200818/Extending\\_the\\_End\\_of\\_Life\\_of\\_Polyamides\\_by\\_Upgrading\\_Performance\\_of\\_Recycled\\_and\\_Virgin\\_Nylon\\_with\\_ZeMac\\_Products](https://www.academia.edu/9200818/Extending_the_End_of_Life_of_Polyamides_by_Upgrading_Performance_of_Recycled_and_Virgin_Nylon_with_ZeMac_Products), zugegriffen: 20.12.2019.
- [144] J. Maris, S. Bourdon, J.-M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 147, 245–266.
- [145] Z. Qian, X. Chen, J. Xu, B. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2347–2355.
- [146] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, V. Sedlářík, *Polymer Testing* **2016**, 54, 19–28.
- [147] C. R. Noller, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [148] Rhein Chemie, "Stabaxol Brochure", zu finden unter <https://www.tri-iso.com/rhein-chemie/stabaxol-p.html>, zugegriffen: 20.12.2019.
- [149] J. Cai, A. Wirasaputra, Y. Zhu, S. Liu, Y. Zhou, C. Zhang, J. Zhao, *RSC Adv.* **2017**, 7, 19593–19603.
- [150] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior, F. Cser, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 78, 865–884.
- [151] C. Lu, T. Chen, X. Zhao, X. Ren, X. Cai, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2007**, 45, 1976–1982.
- [152] H. Ulrich, *Chemistry and technology of carbodiimides*, John Wiley & Sons, Chichester England, Hoboken NJ, **2007**.
- [153] I. Campoy, M. A. Gómez, C. Marco, *Polymer* **1998**, 39, 6279–6288.
- [154] D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.* **1970**, 132, 195–201.

## 10 Anhang

### 10.1 Übersicht der Absolutwerte

#### 10.1.1 Anhang: PE/ATH-Formulierungen

Die mechanischen Kennwerte nach der Mehrfachextrusion wurden von der *Nabaltec AG* an ausgestanzten Zugprüfkörpern (Typ: 5A) ermittelt.

Die Messungen der Prüfkörper-Alterung wurden am eigens am *Fraunhofer LBF* bestimmt. Die Herstellung der Platten erfolgte allerdings auf unterschiedliche Weise, weshalb insbesondere die Bruchdehnung der ungealterten Proben voneinander abweicht.

Tabelle 10-1: Übersicht der Ergebnisse von **PE I/ATH** (CS-PE58-#).

Modell-Formulierung: PE I/ATH						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	11,7 ± 0,5	—	14,3 ± 0,5	—	18,5 ± 0,6
Gloss	a.u.	58,1 ± 9,8	—	64,3 ± 34,8	—	49,2,1 ± 6,2
MVR 190 °C, 21,6 kg	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1
OIT 230 °C, Luft	min	49,8 ± 3,8	33,8 ± 0,4	27,3 ± 4,0	22,2 ± 1,0	17,3 ± 0,4
Zugfestigkeit	MPa	16,8 ± 1,6	—	17,3 ± 1,6		17,2 ± 1,4
Bruchdehnung	%	132 ± 4	—	155 ± 3		168 ± 2
Prüfkörper-Alterung		0 h	120 h	240 h	360 h	480 h
YI	a.u.	11,7 ± 0,5	22,0 ± 0,6	23,7 ± 0,7	25,7 ± 0,6	27,3 ± 0,4
Gloss	a.u.	58,1 ± 9,8	66,2 ± 4,8	59,8 ± 4,3	59,9 ± 15,9	63,7 ± 9,4
Zugfestigkeit*	MPa	16,0 ± 0,6	17,9 ± 0,9	17,9 ± 0,7	17,5 ± 0,2	17,3 ± 0,3
Bruchdehnung*	%	16,3 ± 3,1	18,6 ± 1,7	16,0 ± 2,6	16,5 ± 2,0	26,4 ± 1,5
*Kennwerte von ausgestanzten Prüfkörpern aus gepressten Platten bestimmt						
Granulat-Alterung		0 h	120 h	240 h	360 h	480 h
MVR 190 °C, 21,6 kg	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	5,7 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Zugfestigkeit	MPa	16,8 ± 1,6	—	17,0 ± 1,2	—	17,0 ± 1,2
Bruchdehnung	%	132 ± 4,0	—	159 ± 2,8	—	149 ± 3,6

Tabelle 10-2: Übersicht der Ergebnisse des PE II/ATH/Sepiolith (CS-PE59-#).

Modell-Formulierung: PE II/ATH/Sepiolith						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	29,5 ± 0,6	—	32,8 ± 0,3		33,1 ± 0,2
Gloss	a.u.	75,5 ± 0,1	—	76,8 ± 2,3		82,2 ± 1,0
MVR 190 °C, 21,6 kg	cm <sup>3</sup> · 10 min <sup>-1</sup>	1,11 ± 0,3	1,06 ± 0,06	1,22 ± 0,06	1,32 ± 0,03	1,40 ± 0,05
OIT 230 °C, Luft	min	2,8 ± 0,2	5,0 ± 0,2	5,4 ± 0,1	5,5 ± 0,2	5,7 ± 0,1
Zugfestigkeit	MPa	19,5 ± 1,0	—	19,9 ± 1,1	—	19,4 ± 1,1
Bruchdehnung	%	109 ± 3	—	108 ± 3	—	130 ± 3

Tabelle 10-3: Einfluss der Mehrfachextrusion auf das UL94 (HB) von PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith bei einer Beflammungszeit von 30 s.

Formulierung	Extr.	Brandgeschwindigkeit / mm · min <sup>-1</sup>	UL94 (1,6 mm)	Brandgeschwindigkeit / mm · min <sup>-1</sup>	UL94 (3,2 mm)
PE I/ATH	1	0*	HB	0*	HB
	3	0*	HB	0*	HB
	5	0*	HB	0*	HB
PE II/ATH/Sepiolith	1	0*	HB	0*	HB
	3	0*	HB	0*	HB
	5	0*	HB	0*	HB

EZ= Extrusionsschritten, t0= Nachbrennzeit

\*Messstrecke wurde nicht erreicht

Tabelle 10-4: Einfluss der Mehrfachextrusion auf das UL94-Brandverhalten (3,2 mm) von PE I/ATH und PE II/ATH/Sepiolith.

Formulierung	Extr.	t1 / t2 / s	Σ t1 + t2 / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (3,2 mm)
PE I/ATH	1	5,0 / 4,5	9,5	0 / 0	nein	V-0
	3	1,0 / 7,1	8,2	0 / 0	nein	V-0
	5	1,0 / 7,2	8,1	0 / 0	nein	V-0
PE II/ATH/Sepiolith	1	2,3 / 18,0	20,3	0 / 0	nein	V-0
	3	0 / 18,5	18,5	0 / 0	nein	V-0
	5	7,3 / 17,9	25,2	0 / 0	nein	V-0

Extr.= Extrusion

Tabelle 10-5: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung von PE I/ATH auf die Flammwidrigkeit bei der horizontalen UL94-Brandprüfung (HB) bei einer Beflammungszeit von 30 s.

Formulierung	Alterungs- dauer / h	Brandgesch- windigkeit / mm · min <sup>-1</sup>	UL94 (1,6 mm)	Brandgesch- windigkeit / mm · min <sup>-1</sup>	UL94 (3,2 mm)
PE I/ATH Prüfkörper-A	0	0	HB	0*	HB
	120	0	HB	0*	HB
	240	0	HB	0*	HB
	360	0	HB	0*	HB
	480	0	HB	0*	HB

\*Messtrecke wurde nicht erreicht

### 10.1.2 Anhang: Polypropylen/ NOR

Der E-Modul konnte der von den ausgestanzten Folien (Pk.-Typ: 5A) nicht bestimmt werden, da die Zugprüfmaschine nicht mit Feinwegaufnehmer bestückt war. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt.

Tabelle 10-6: Übersicht der Ergebnisse **PP ohne NOR** (CS-PP53-#).

Modell-Formulierung: Polypropylen <b>ohne</b> Flamestab NOR 116						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
MVR $2,16 \text{ kg}, 230^\circ\text{C}$	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$10,9 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,4$	$12,4 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,3$	$13,5 \pm 0,4$
Zugfestigkeit	MPa	$31,7 \pm 0,9$	—	$29,4 \pm 1,1$	—	$33,5 \pm 1,1$
Bruchdehnung	%	$513 \pm 29$	—	$515 \pm 31$	—	$493 \pm 24$

Prüfkörper-Alterung		0 h	480 h	960 h	1440 h	1920 h
Zugfestigkeit	MPa	$30,7 \pm 0,9$	$39,8 \pm 1,9$	$42,1 \pm 2,9$	Folien nach 1152 h versprödet	
Bruchdehnung	%	$555 \pm 18$	$211 \pm 20$	$8 \pm 1$		

Granulat-Alterung		0 h	480 h	960 h	1440 h	1920 h
MVR $2,16 \text{ kg}, 230^\circ\text{C}$	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$10,9 \pm 0,3$	$13,1 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,1$	$15,5 \pm 0,8$	$17,1 \pm 0,2$

Tabelle 10-7: Übersicht der Ergebnisse von **PP/ 0,5 % NOR** (CS-PP52-#).

Modell-Formulierung: Polypropylen + 0,5 % Flamestab NOR 116						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
MVR $2,16 \text{ kg}, 230^\circ\text{C}$	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$11,4 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,2$	$13,1 \pm 0,3$	$13,7 \pm 0,3$
Zugfestigkeit	MPa	$30,7 \pm 1,2$	—	$31,4 \pm 1,0$	—	$30,2 \pm 0,8$
Bruchdehnung	%	$482 \pm 25$	—	$502 \pm 22$	—	$511 \pm 25$

Tabelle 10-8: Übersicht der Ergebnisse von **PP/ 1 % NOR** (CS-PP51-#).

Modell-Formulierung: PP/ 1,0 % NOR						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
MVR	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$12,3 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,2$	$13,4 \pm 0,3$	$12,8 \pm 0,3$	$14,3 \pm 0,2$
Zugfestigkeit	MPa	$32,8 \pm 1,9$	—	$32,4 \pm 3,0$	—	$28,9 \pm 2,7$
Bruchdehnung	%	$577 \pm 34$	—	$548 \pm 21$	—	$555 \pm 15$

Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	1920 h
Zugfestigkeit	MPa	26,5 ± 0,6	26,3 ± 0,1	26,7 ± 0,2	26,7 ± 0,2	26,4 ± 0,1
Bruchdehnung	%	555 ± 18	350 ± 100	160 ± 97	162 ± 123	4,3 ± 0,4

Granulat-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	1920 h
MVR <sub>2,16 kg, 230°C</sub>	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	12,3 ± 0,3	14,8 ± 0,7	14,4 ± 0,1	15,4 ± 0,2	16,7 ± 0,1
Zugfestigkeit	MPa	26,5 ± 0,6	40,4 ± 1,8	35,0 ± 3,6	—	33,2 ± 0,4
Bruchdehnung	%	555 ± 18	522 ± 66	535 ± 23	—	518 ± 19

Tabelle 10-9: Einfluss der Ofenalterung von PP/NOR auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten.

Probe PP/NOR	Alterungs- dauer / h	1. Abkühlung				2. Aufheizen			
		T <sub>KP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C	T <sub>SP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C
PK	0	113	89	165	172	167	83	158	173
	960	114	87	164	171	165	102	155	170
	1920	112	94	165	172	167	101	153	173
GA	1920	113	89	164	172	166	79	155	173

Prüfkörpergeometrie: Folie

Tabelle 10-10: **PP/NOR**-Formulierungen nach Mehrfachextrusion, Übersicht der Brandergebnisse nach DIN 4102-1 B2 bei einer Beflammungszeit von 30 s.

Formulierung	Extr.	h <sub>B</sub> / mm	Brennendes Abtropfen	Entzündung Filterpapier	Klassifizierung
PP/ 0 % NOR	1	vollständig	ja	ja	n.b.
	1	79 ± 14	nein	nein	B2
PP/ 0,5 % NOR	3	82 ± 20	nein	nein	B2
	5	85 ± 7	nein	nein	B2
PP/ 1,0 % NOR	1	78 ± 6	nein	nein	B2
	3	73 ± 19	nein	nein	B2
	5	86 ± 12	nein	nein	B2

h<sub>B</sub>= Brandhöhe. n.b.= nicht bestanden





Tabelle 10-11: **PP/NOR**-Formulierungen nach Ofenalterung bei 120 °C, Übersicht der Brandergebnisse nach DIN 4102-1 B2 bei einer Beflammungszeit von 30 s.

Formulierung	Alterungs- Dauer / h	$h_B$ /mm	Brennendes Abtropfen	Entzündung Filterpapier	Klassifizierung
Prüfkörper (Folien)	0	$80 \pm 6$	nein	nein	B2
	480	$101 \pm 9$	nein	nein	B2
	960	$93 \pm 13$	nein	nein	B2
	1440	$94 \pm 21$	nein	nein	B2
	1920	$80 \pm 15$	nein	nein	B2
Granulat	480	$71 \pm 7$	nein	nein	B2
	960	$75 \pm 10$	nein	nein	B2
	1920	$70 \pm 18$	nein	nein	B2

$h_B$ = Brandhöhe

### 10.1.3 Anhang: Polypropylen/ Piperazin-Pyrophosphat

Tabelle 10-12: Übersicht der Ergebnisse nach Mehrfachextrusion von **PP/PAPP** bei **200 °C** Extrusionstemperatur (CS-PP1-#).

Modell-Formulierung: PP/PAPP bei 200 °C Extrusionstemperatur						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	7,31 ± 0,04	—	10,08 ± 0,02	—	12,16 ± 0,04
Gloss	a.u.	62,1 ± 1,3	—	64,3 ± 0,3	—	72,4 ± 0,8
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	9,0 ± 0,1	9,2 ± 0,1	9,3 ± 0,1	9,3 ± 0,1	9,4 ± 0,1
OIT <sub>230 °C</sub> , Luft	min	173 ± 4	161 ± 4	151 ± 4	143 ± 4	127 ± 4
E-Modul	MPa	1988 ± 12	—	1986 ± 18	—	1977 ± 17
Zugfestigkeit	MPa	20,4 ± 0,1	—	20,7 ± 0,1	—	21,0 ± 0,1
Bruchdehnung	%	23,3 ± 4,7	—	21,5 ± 3,7	—	16,1 ± 2,8

Tabelle 10-13: Übersicht der Ergebnisse nach der Mehrfachextrusion der **PP** ohne PAPP, bei **200 °C** Extrusionstemperatur (CS-PP49-#).

Modell-Formulierung: Polypropylen ohne PAPP (200 °C Extrusionstemperatur)						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	-7,98 ± 0,01		-8,21 ± 0,18	—	-8,24 ± 0,21
Gloss	a.u.	19,2 ± 1,1		21,0 ± 0,8	—	21,3 ± 1,0
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	17,4 ± 0,1	16,7 ± 0,08	17,1 ± 0,1	17,0 ± 0,2	17,1 ± 0,1
OIT <sub>230 °C</sub> , Luft	min	205 ± 6	242 ± 123	245 ± 4	248 ± 2	235 ± 2
E-Modul	MPa	1271 ± 13	—	1279 ± 14	—	1282 ± 10
Zugfestigkeit	MPa	26,4 ± 0,1	—	26,6 ± 0,2	—	26,6 ± 0,2
Bruchdehnung	%	224 ± 74	—	128 ± 53	—	65 ± 35

Tabelle 10-14: Übersicht der Ergebnisse von **PP/ PAPP** bei **230 °C** Extrusionstemperatur mehrfachverarbeitet (CS-PP2-#).

Modell-Formulierung: Polypropylen + 27,5 % ADEKA STAB FP-2200S (230 °C Extrusionstemperatur)						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	9,39 ± 0,01		13,65 ± 0,18		16,93 ± 0,21
Gloss	a.u.	57,93 ± 0,25		71,90 ± 0,20		69,53 ± 0,21
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	8,8 ± 0,1	9,2 ± 0,1	10,1 ± 0,1	10,7 ± 0,01	11,3 ± 0,1
OIT <sub>230 °C</sub> , Luft	min	163 ± 4	143 ± 4	127 ± 4	105 ± 4	90 ± 4
E-Modul	MPa	2064 ± 29	—	2079 ± 22	—	2079 ± 11
Zugfestigkeit	MPa	21,6 ± 0,2	—	22,0 ± 0,1	—	22,4 ± 0,1
Bruchdehnung	%	16,0 ± 3,4	—	12,5 ± 4,3	—	6,8 ± 2,1

Tabelle 10-15: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PP/PAPP auf den thermischen und thermisch-oxidativen Abbau (TGA).

Prüfgas	Stickstoff (inert)					Luft				
	Reinsubstanz		PP/PAPP			Reinsubstanz		PP/PAPP		
m(Probe)/ %	PAPP	PP	1.	3.	5.	PAPP*	PP	1.	3.	5.
1	271	378	280	280	278	268	262	298	297	297
2	277	396	288	290	288	273	268	305	304	305
5	288	417	300	302	301	293	280	361	365	368
10	312	429	310	311	313	298	292	411	408	408
m <sub>R,850°C</sub>	40,8	0,0	9,5	8,1	7,8	---	0,0	7,5	7,5	7,0

\*Messung von PAPP unter Luft bis 600 °C im Alutiegel, m<sub>R,600 °C</sub> = 41,5 %.

Tabelle 10-16: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PP/PAPP auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten (DSC).

Probe	Extr.	1. Abkühlung				2. Aufheizen			
		T <sub>KP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C	T <sub>SP</sub> / °C	ΔH / J·g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C
PP ohne Additive		115,8	81,3	118,4	108,9	166,2	76,2	157,3	173,2
PP/PAPP	1	121,8	83,5	125,1	115,8	165,7	79,0	159,0	171,4
	3	122,2	85,3	125,4	115,7	166,1	77,7	158,6	172,3
	5	121,6	83,1	125,1	115,0	167,2	77,5	158,6	172,9
PP/PAPP	1	121,5	86,4	124,9	115,2	165,8	78,8	158,8	171,5
	3	121,9	84,2	125,1	117,1	165,2	76,3	159,1	170,5
	5	122,1	86,0	125,5	116,3	165,8	80,4	158,4	171,8

\*Enthalpien korrigiert mit dem Anteil an Flammenschutzmittel. Probengeometrie: Granulat

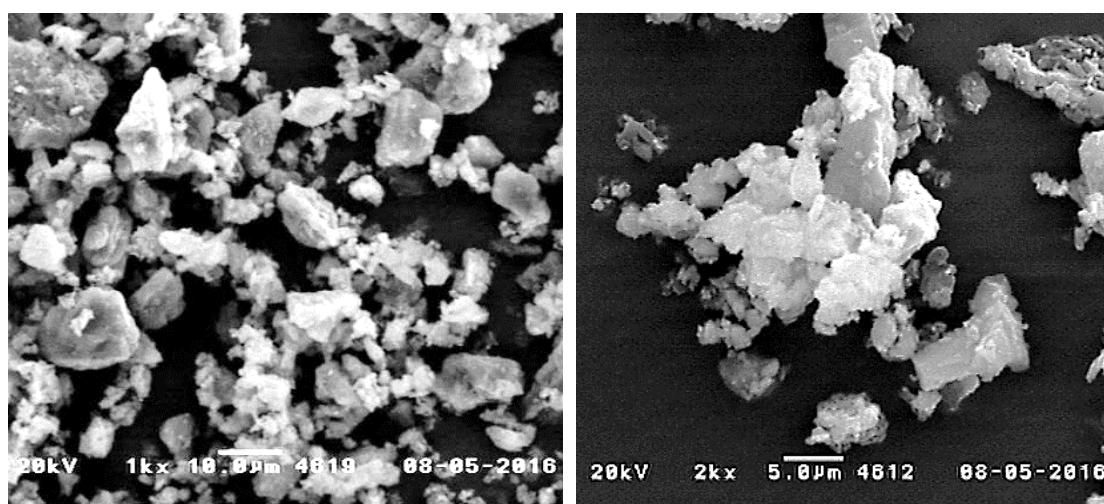


Abbildung 10-1: REM-Aufnahmen des reinen Flammenschutzmittel PAPP (Piperazin-Pyrophosphat). Die Partikel des reinen Flammenschutzmittel liegen in einem Bereich von 1 μm bis 15 μm (Herstellerangaben: d50= 5,0 μm, d90= 11,0 μm).

### 10.1.4 Anhang: Polypropylen/ Ammoniumpolyphosphat

Tabelle 10-17: Übersicht der Ergebnisse von **PP/APP** (CS-PP61-#).

Modell-Formulierung: PP/APP						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI <sub>1,6 mm UL94</sub>	a.u.	18,4 ± 0,01	—	20,3 ± 0,01	—	21,9 ± 0,01
Gloss	a.u.	53,8 ± 0,6	—	53,1 ± 1,87	—	52,8 ± 0,49
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	5,6 ± 0,1	5,9 ± 0,1	6,3 ± 0,1	6,9 ± 0,2	6,8 ± 0,1
OIT <sub>230 °C, Luft</sub>	min	87 ± 7	77 ± 4	74 ± 4	63 ± 2	58 ± 2
E-Modul	MPa	2591 ± 37	—	2952 ± 38	—	3264 ± 24
Zugfestigkeit	MPa	26,5 ± 0,5	—	29,9 ± 0,2	—	31,7 ± 0,1
Bruchdehnung	%	15 ± 2	—	43 ± 8	—	43 ± 6
Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
YI <sub>1,6 mm UL94</sub>	a.u.	18,4 ± 0,01	32,7 ± 0,2	32,9 ± 0,2	34,7 ± 1,2	36,7 ± 2,2
Gloss	a.u.	53,8 ± 0,6	25,6 ± 2,1	32,3 ± 0,2	21,1 ± 3,0	30,5 ± 0,2
OIT <sub>210 °C, Luft</sub>	min	284 ± 5	—	31 ± 1	—	13 ± 4
E-Modul	MPa	2591 ± 37	2505 ± 14	2706 ± 45	2691 ± 29	2533 ± 23
Zugfestigkeit	MPa	26,5 ± 0,5	26,3 ± 0,1	26,7 ± 0,2	26,7 ± 0,2	26,4 ± 0,1
Bruchdehnung	%	44,9 ± 2,0	43,9 ± 2,8	39,8 ± 7,3	42,4 ± 0,1	44,7 ± 0,1
Granulat-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
YI <sub>1,6 mm UL94</sub>	a.u.	18,4 ± 0,01	—	32,3 ± 0,2	—	30,5 ± 0,2
Gloss	a.u.	53,8 ± 0,6	—	45,9 ± 2,7	—	33,9 ± 2,4
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	5,6 ± 0,1		6,2 ± 0,1		7,7 ± 0,1
OIT <sub>210 °C, Luft</sub>	min	284 ± 5	—	67 ± 7	—	24 ± 0,2
E-Modul	MPa	2591 ± 37	—	2475 ± 39,4	—	2494 ± 48
Zugfestigkeit	MPa	26,5 ± 0,5	—	27,1 ± 0,1	—	26,7 ± 0,1
Bruchdehnung	%	44,9 ± 2,0	—	12,4 ± 2,5	—	29,1 ± 4,3

Tabelle 10-18: Einfluss der Mehrfachextrusion von PP/APP auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten (Enthalpiewerte korrigiert mit APP-Anteil).

Probe	Extr.	1. Abkühlung				2. Aufheizen			
		T <sub>KP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C	T <sub>SP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C
PP/APP	1	126,5	103,4	131,6	120,1	168,0	103,8	155,5	174,5
	5	127,8	90,8	133,0	120,5	168,2	103,6	154,1	175,2

Tabelle 10-19: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PP/APP auf den thermischen und thermisch-oxidativen Abbau.

Prüfgas	Stickstoff (inert)					Luft				
	Reinsubstanz		PP/APP			Reinsubstanz		PP/APP		
m(Probe)/ %	APP	PP	1.	3.	5.	APP	PP	1.	3.	5.
1	234	382	326	328	313	230	259	284	285	286
2	256	400	344	344	338	256	278	293	298	301
5	279	420	370	372	368	280	301	315	321	325
10	301	431	406	406	404	301	320	332	337	338
m <sub>R,850°C</sub>	22,0	0,0	9,5	8,1	7,8	19,0	0,0	7,5	7,5	7,0

Tabelle 10-20: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PP/APP nach der Mehrfachextrusion.

Formulierung	Extr.	t1 / t2 / s	Σ t1 + t2 / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
1,6 mm	1	1,0 / 18,1	19,5	4 / 0	nein	V-0
	3	0,0 / 18,5	18,5	3 / 0	nein	V-0
	5	7,3 / 17,9	25,2	5 / 0	nein	V-0

\*Enthalpien korrigiert mit dem Anteil an Flammschutzmittel.

Tabelle 10-21: Übersicht der Ergebnisse der PP-Referenzprobe ohne APP (CS-PP62-#).

Modell-Formulierung: PP ohne APP						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	$-6,8 \pm 0,1$	—	$-7,3 \pm 0,2$	—	$-7,3 \pm 0,2$
Gloss	a.u.	$70,1 \pm 0,5$	—	$70,5 \pm 0,8$	—	$70,6 \pm 1,0$
MVR $_{2,16 \text{ kg}, 230^\circ\text{C}}$	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$9,8 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,3$
OIT $_{230^\circ\text{C}}$ , Luft	min	$74 \pm 4$	$78 \pm 1$	$70 \pm 4$	$59 \pm 2$	$54 \pm 0,3$
E-Modul	MPa	$1859 \pm 31$	—	$1912 \pm 55$	—	$1938 \pm 55$
Zugfestigkeit	MPa	$40,5 \pm 0,2$	—	$41,6 \pm 0,3$	—	$41,7 \pm 0,4$
Bruchdehnung	%	$111 \pm 7$	—	$98 \pm 26$	—	$102 \pm 21$
Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
YI	a.u.	$-6,8 \pm 0,0$	$-6,0 \pm 0,2$	$-6,5 \pm 0,2$	$-4,0 \pm 1,2$	$2,4 \pm 2,2$
Gloss	a.u.	$-70,1 \pm 0,5$	$-83,0 \pm 11,3$	$-71,7 \pm 3,6$	$-75,9 \pm 4,6$	$-70,0 \pm 4,3$
E-Modul	MPa	$1859 \pm 31$	$2259 \pm 26$	$2262 \pm 30$	$2262 \pm 16$	$2270 \pm 31$
Zugfestigkeit	MPa	$40,5 \pm 0,2$	$36,3 \pm 0,1$	$36,2 \pm 0,1$	$36,3 \pm 0,2$	$28,6 \pm 0,7$
Bruchdehnung	%	$111 \pm 7$	$40,7 \pm 9,1$	$42,0 \pm 4,3$	$41,4 \pm 5,5$	$26,7 \pm 9,7$
Granulat-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
MVR $_{2,16 \text{ kg}, 230^\circ\text{C}}$	$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	$9,8 \pm 0,2$	—	$10,6 \pm 0,4$	—	$11,4 \pm 0,2$

### 10.1.5 Anhang: PC/ABS/FP 900

Tabelle 10-22: Übersicht der Ergebnisse des PC/ABS/FP 900 (CS-PC60-#).

Modell-Formulierung: PC/ABS + 12 % ADEKA STAB FP-900						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	18,9 ± 0,1	—	30,1 ± 2,3	—	38,9 ± 0,6
Gloss	a.u.	79,3 ± 6,1	—	80,2 ± 5,2	—	83,3 ± 5,9
MVR 2,16 kg, 230°C	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	30,0 ± 0,3	32,9 ± 0,2	38,0 ± 0,2	41,3 ± 2,0	40,8 ± 0,3
E-Modul	MPa	2714 ± 36	—	2700 ± 30	—	2708 ± 45
Zugfestigkeit	MPa	53,0 ± 0,3	—	54,3 ± 0,2	—	55,7 ± 0,2
Bruchdehnung	%	8,9 ± 0,5	—	9,2 ± 1,5	—	8,9 ± 1,4

Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	1920 h
YI	a.u.	18,9 ± 0,1	43,5 ± 2,0	64,1 ± 0,6	77,6 ± 1,3	86,9 ± 1,3
Gloss	a.u.	79,3 ± 6,1	43,0 ± 3,6	49,0 ± 1,4	47,9 ± 0,8	43,1 ± 1,6
E-Modul	MPa	2714 ± 36	2709 ± 88	2720 ± 41	2736 ± 48	2653 ± 51
Zugfestigkeit	MPa	53,0 ± 0,3	54,8 ± 0,2	55,9 ± 0,3	56,9 ± 0,2	58,3 ± 0,3
Bruchdehnung	%	8,9 ± 0,5	13,0 ± 2,6	10,8 ± 1,5	9,2 ± 1,9	5,0 ± 1,8

Granulat-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	1920 h
YI	a.u.	18,9 ± 0,1	—	70,1 ± 0,6	—	58,8 ± 0,8
Gloss	a.u.	79,3 ± 6,1	—	80,7 ± 8,5	—	85,2 ± 2,8
E-Modul	MPa	2714 ± 36	—	2712 ± 51	—	2824 ± 58
Zugfestigkeit	MPa	53,0 ± 0,3	—	55,5 ± 0,2	—	62,1 ± 0,2
Bruchdehnung	%	8,9 ± 0,5	—	10,7 ± 1,0	—	5,5 ± 1,6

Tabelle 10-23: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PC/ABS/FP 900 auf den thermischen und thermisch-oxidativen Abbau.

Prüfgas	Stickstoff (inert)					Luft			
	Reinsubstanz		Extrusion			Reinsubstanz		Extrusion	
m(Probe)/ %	FP 900	PC/ABS	1.	3.	5.	PC/ABS	1.	3.	5.
1	356	390	363	375	381	373	350	359	367
2	390	406	390	396	397	390	377	383	384
5	410	418	411	412	413	410	405	404	405
10	439	431	425	426	426	420	420	419	421
m <sub>R,600°C</sub>	15,0	15,6	19,6	20,1	20,2	7,8	18,5	19,8	20,2

Tabelle 10-24: Versuche zur Verbesserung des Brandverhaltens von PC/ABS/FP 900 am Mini-Extruder – Probenbezeichnungen zu den UL94-Brandergebnissen aus Tabelle 10-37.

	PC/ABS/ FP 900 (5. Extr.)	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
CS-Mini-7.0	ohne	ja	V-2
CS-Mini-7.1	+ 2 % FP-800	nein	2x V-0 3x V-1
CS-Mini-7.2	+ 3 % FP-800	nein	3x V-0 2x V-1
CS-Mini-7.3	+ 0,2 % PTFE	nein	V1
CS-Mini-7.4	+ 0,3 % PTFE	ja	3x V-1 2x V-2
CS-Mini-7.5	+ 0,2 % PTFE + 2 % FP-800	ja	3x V-0 2x V-2
CS-Mini-7.6	+ 0,2 % PTFE + 3 % FP-800	ja	4x V-1 1x V-2
CS-Mini-7.8	+ 0,3 % PTFE + 3 % FP-800	nein	4x V-0 1x V-1



## 10.1.6 Anhang: Glasfaserverstärkte Polyamide

Tabelle 10-25: Übersicht der Ergebnisse von **PA66/GF/DEPAL** (CS-PA54-#).

Modell-Formulierung: PA66/GF/DEPAL						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI (1,6 mm UL94)	a.u.	41,6 ± 0,4	—	45,4 ± 1,4	—	44,8 ± 0,2
Gloss	a.u.	42,4 ± 1,2	—	42,9 ± 0,9	—	41,6 ± 1,1
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10629 ± 50	—	9769 ± 53	—	8860 ± 44
Zugfestigkeit	MPa	138 ± 0,7	—	98 ± 0,5	—	81 ± 0,5
Bruchdehnung	%	2,5 ± 0,03	—	2,5 ± 0,04	—	2,2 ± 0,04
mittl. GF-Länge	mm	210	—	165	—	136

Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
YI	a.u.	41,6 ± 0,4	63,2 ± 0,2	66,7 ± 0,2	69,8 ± 1,2	69,6 ± 2,2
Gloss	a.u.	42,4 ± 1,2	72,1 ± 0,5	70,8 ± 4,1	58,9 ± 8,1	56,2 ± 3,5
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10629 ± 50	11025 ± 90	11065 ± 181	11169 ± 107	10990 ± 137
Zugfestigkeit	MPa	138,0 ± 0,7	137,0 ± 0,6	137,6 ± 0,5	137,5 ± 0,7	137,8 ± 1,1
Bruchdehnung	%	2,5 ± 0,03	2,4 ± 0,05	2,4 ± 0,06	2,3 ± 0,05	2,3 ± 0,05

Granulat-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10629 ± 50	11336 ± 156	11163 ± 64	—	—
Zugfestigkeit	MPa	138,0 ± 0,7	138,9 ± 0,8	139,0 ± 0,8	—	—
Bruchdehnung	%	2,50 ± 0,03	2,3 ± 0,02	2,3 ± 0,1	—	—

Tabelle 10-26: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL nach der Mehrfachextrusion.

Formulierung	Extr.	t1 / t2 / s	Σ t1 + t2 / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm)
PA66/ GF DEPAL	1	5,0 / 4,5	9,5	0 / 0	nein	V-0
	3	1,0 / 7,1	8,2	0 / 0	nein	V-0
	5	1,0 / 7,2	8,1	0 / 0	nein	V-0
PA6/ GF DEPAL	1	1,5 / 7,8	9,3	0 / 0	nein	V-0
	3	0,5 / 4,0	4,5	0 / 0	nein	V-0
	5	2,3 / 7,5	9,8	0 / 0	nein	V-0

Extr.= Extrusion

Tabelle 10-27: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (1,6 mm) von PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL beschleunigten Ofenalterung bei 120 °C.

Formulierung	Alterungs- dauer / h	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm )
PA66/ GF DEPAL	0	5,0 / 4,5	9,5	0 / 0	nein	V-0
	240	14,0 / 9,8	23,8	0 / 0	nein	V-0
	480	2,9 / 5,7	8,6	0 / 0	nein	V-0
PK	720	2,9 / 7,4	10,3	0 / 0	nein	V-0
	960	1,7 / 5,9	7,6	0 / 0	nein	V-0
GA	240	3,8 / 19,9	23,7	0 / 0	nein	V-0
	480	3,4 / 17,8	21,2	0 / 0	nein	V-0
PA6/ GF DEPAL	0	1,5 / 7,8	9,3	0 / 0	nein	V-0
	240	1,0 / 8,0	9,0	0 / 0	nein	V-0
	480	2,5 / 12,1	14,6	0 / 0	nein	V-0
PK	720	4,7 / 6,0	10,7	0 / 0	nein	V-0
	960	0 / 1,4	1,4	0 / 0	nein	V-0

PK= Prüfkörper-Alterung, GA= Granulat-Alterung

Tabelle 10-28: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (0,8 mm) von PA6/GF/DEPAL und PA66/GF/DEPAL nach der beschleunigten Ofenalterung bei 120 °C.

Formulierung	Alterungs- dauer / h	t1 / t2 / s	$\sum t1 + t2$ / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (0,8 mm )
PA66/ GF DEPAL	0	6,9 / 19,1	26,0	0 / 0	nein	V-0
	240	1,0 / 13,1	14,1	0 / 0	nein	V-0
	480	6,7 / 21,3	28,0	0 / 0	nein	V-0
PK	720	9,5 / 32,8	42,3	0 / 0	nein	V-0
	960	3,1 / 11,7	14,8	0 / 0	nein	V-0
GA	240	1,0 / 5,2	6,2	0 / 0	nein	V-0
	480	2,8 / 8,8	11,6	0 / 0	nein	V-0
PA6/ GF DEPAL	0	6,8 / 20,1	26,9	0 / 0	nein	V-0
	240	6,7 / 17,7	24,4	0 / 0	nein	V-0
	480	6,4 / 19,0	25,4	0 / 0	nein	V-0
PK	720	6,7 / 8,7	15,4	0 / 0	nein	V-0
	960	5,8 / 29,1	34,9	0 / 0	nein	V-0

PK= Prüfkörper-Alterung, GA= Granulat-Alterung

Tabelle 10-29: Übersicht der UL94-Brandergebnisse von PA66/GF30/FSM 1400 beschleunigten Prüfkörper-Alterung bei 150 °C Ofentemperatur.

Prüfkörper- dicke	Alterungs- dauer / h	t1 / t2 / s	$\sum$ t1 + t2 / s	Tropfende Proben (max. 5) 1. BF/ 2. BF	Entzündung der BWW	UL94 (1,6 mm )
0,8 mm UL94 PK	0	6,9 / 19,1	26,0	0 / 0	nein	V-0
	240	0 / 12,0	12,0	0 / 0	nein	V-0
	480	0 / 15,5	15,5	0 / 0	nein	V-0
	720	5,2 / 21,1	26,3	0 / 0	nein	V-0
	960	4,8 / 16,0	20,8	0 / 0	nein	V-0
1,6 mm UL94 PK	0	0 / 5,5	5,5	0 / 0	nein	V-0
	240	1,0 / 4,4	5,4	0 / 0	nein	V-0
	480	0 / 2,6	2,6	0 / 0	nein	V-0
	720	1,7 / 6,5	8,2	0 / 0	nein	V-0
	960	0 / 5,7	5,7	0 / 0	nein	V-0
0,8 mm UL94 GA	480	3,5 / 6,9	10,4	0 / 0	nein	V-0
1,6 mm UL94 GA	480	0,9 / 1,6	2,5	0 / 0	nein	V-0

PK= Prüfkörper-Alterung, GA= Granulat-Alterung

Tabelle 10-30: Übersicht der Ergebnisse des **PA66/GF** ohne DEPAL (CS-PA55-#).

Modell-Formulierung: PA66/GF ohne DEPAL						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI (Campus-ZPK)	a.u.	44,4 ± 1,3	—	43,3 ± 0,4	—	36,9 ± 0,5
Gloss	a.u.	56,7 ± 8,2	—	56,9 ± 4,3	—	73,5 ± 1,0
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10294 ± 104	—	8136 ± 71	—	6947 ± 61
Zugfestigkeit	MPa	177,6 ± 1,0	—	130,5 ± 0,4	—	104,1 ± 1,1
Bruchdehnung	%	2,7 ± 0,1	—	3,3 ± 0,1	—	2,6 ± 0,2
mittl. GF-Länge	mm	232	—	167	—	139

Prüfkörper-Alterung		0 h	240 h	480 h	720 h	960 h
YI (1,6 mm UL94)	a.u.	44,0 ± 0,02	62,4 ± 0,2	62,6 ± 0,2	68,6 ± 1,2	64,5 ± 2,2
Gloss	a.u.	18,0 ± 8,2	16,6 ± 0,7	19,0 ± 1,9	10,4 ± 3,1	18,8 ± 7,9
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10294 ± 104	10057 ± 104	10160 ± 86	10270 ± 34	10275 ± 34
Zugfestigkeit	MPa	177,6 ± 1,0	183,3 ± 0,9	186,3 ± 0,8	185,9 ± 0,6	181,8 ± 2,6
Bruchdehnung	%	2,68 ± 0,05	3,05 ± 0,06	3,01 ± 0,06	2,91 ± 0,05	2,58 ± 0,11
*ergänzende Probe nach 24 h Alterungsdauer: E-Modul= 10894 ± 93 MPa/ Zugfestigkeit= 138,8 ± 0,2 MPa/ Bruchdehnung= 2,49 ± 0,4 %						

Tabelle 10-31: Übersicht der Ergebnisse des **PA6/GF/DEPAL** (CS-PA56-#).

Modell-Formulierung: PA6/ GF/DEPAL						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI (Campus-ZPK)	a.u.	32,3 ± 0,1	—	49,4 ± 0,3	—	46,9 ± 0,6
Gloss	a.u.	68,9 ± 0,9	—	76,9 ± 0,8	—	76,5 ± 1,1
MVR	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	nicht bestimmbar				
E-Modul	MPa	10918 ± 34		9597 ± 82		9081 ± 52
Zugfestigkeit	MPa	129,3 ± 0,4	—	88,2 ± 0,9		78,0 ± 0,4
Bruchdehnung	%	2,97 ± 0,07	—	3,04 ± 0,06	—	1,64 ± 0,06

### 10.1.7 Anhang: Unverstärktes PA6 Polyamide

Tabelle 10-32: Übersicht der Ergebnisse von **PA6/MC** (CS-PA57-#).

Modell-Formulierung: PA6/MC						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	7,5 ± 0,3	—	12,0 ± 0,1	—	16,0 ± 0,3
Gloss	a.u.	87 ± 2	—	88 ± 1	—	90 ± 1
MVR 275 °C, 2,16 kg	cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	71,7 ± 2,2	81,4 ± 0,5	94,8 ± 2,6	109,1 ± 1,3	115,6 ± 2,3
E-Modul	MPa	3654 ± 43	—	3772 ± 40	—	3843 ± 55
Zugfestigkeit	MPa	65,8 ± 0,4	—	69,8 ± 0,3	—	71,5 ± 0,3
Bruchdehnung	%	20,6 ± 7,4	—	16,0 ± 4,6	—	6,6 ± 1,4

Tabelle 10-33: Einfluss der Mehrfachextrusion bei PA6/MC auf den thermischen und thermisch-oxidativen Abbau.

Prüfgas	Stickstoff (inert)				Luft			
	MC	PA6	1.	5.	MC	PA6	1.	5.
m(Probe)/ %								
2	320,9	392,0	292,0	302,5	320,6	367,7	183,0	187,4
5	339,1	412,1	324,9	328,4	342,0	402,2	316,9	320,6
10	353,7	431,7	341,6	343,2	358,3	419,4	336,2	338,7

\*keine Rückstände bei 850 °C Ofentemperaturen für beide Prüfgasatmosphären erhalten

Tabelle 10-34: Übersicht der UL94-Brandergebnisse (0,8 und 1,6 mm) von PA6/MC nach der Mehrfachextrusion.

Formulierung	EZ	t1 / t2	Σ t1 + t2	Tropfende Proben	Entzündung	UL94
PA6/ MC		/ s	/ s	(max. 5) 1. BF/ 2. BF	der BWW	(1,6 mm)
1,6 mm UL94-Pk	1	0 / 0	0	0 / 5	nein	V-0
	3	0 / 0	0	0 / 5	nein	V-0
	5	0 / 0	0	0 / 5	nein	V-0
0,8 mm UL94-Pk	1	0 / 0	0	5 / 5	nein	V-0
	3	0 / 0	0	4 / 5	nein	V-0
	5	0 / 0	0	3 / 5	nein	V-0

EZ= Extrusionsschritten

Tabelle 10-35: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von PA6/MC (5. Extr.) nach Einarbeitung der Kettenverlängerer.

PA6/MC (5. Extr.)	1. Abkühlung				2. Aufheizen			
	T <sub>KP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C	T <sub>SP</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	T <sub>Onset</sub> / °C	T <sub>Endset</sub> / °C
ohne Kettenverlängerer	195,8	64,6	202,6	187,2	220,2	64,1	208,9	225,7
+ 1 % ZeMac E60 P	193,6	61,8	202,3	182,6	221,1	57,4	207,7	227,9
+ 1 % Carbodiimid	194,7	53,8	202,4	185,3	220,5	54,2	208,4	226,7
+ 1 % Epoxy	194,5	61,1	202,7	184,3	221,1	61,8	209,1	227,4

\*Enthalpien korrigiert mit dem Anteil an Flammschutzmittel.

Tabelle 10-36: Übersicht der Ergebnisse der **PA6-Referenzprobe** ohne MC (CS-PA63-#).

Modell-Formulierung: PA6 mit Zusatz an Stabilisatoren						
Mehrfachextrusion		1.	2.	3.	4.	5.
YI	a.u.	15,6 ± 1,3	—	25,4 ± 0,4	—	29,3 ± 0,4
Gloss	a.u.	88 ± 3	—	83 ± 8	—	73 ± 2,2
MVR 275 °C, 2,16 kg	cm <sup>3</sup> · 10 min <sup>-1</sup>	68,7 ± 1,6	64,6 ± 0,5	66,1 ± 1,1	72,4 ± 0,7	74,1 ± 0,8
E-Modul	MPa	3198 ± 92	—	3444 ± 63	—	3406 ± 60
Zugfestigkeit	MPa	69,0 ± 3,2	—	73,3 ± 1,7	—	73,1 ± 1,3
Bruchdehnung	%	54,5 ± 28	—	37,1 ± 17,3	—	41,7 ± 24,9

Tabelle 10-37: Versuche zur Kettenverlängerung von PA6/MC am Mini-Extruder – Probenbezeichnungen zu den Kennwerten aus Tabelle 5-25.

Probenbezeichnung	PA6/MC	Anteil / %	MVR / cm <sup>3</sup> · (10 min) <sup>-1</sup>
CS-PA57-1	1. Extr.	---	72 ± 2,2
CS-PA57-5	5. Extr.	0	116 ± 2,3
CS-Mini-5.1	+ PE-alt.-MAH	1,0	56 ± 2,4
CS-Mini-5.2		2,0	51 ± 3,7
CS-Mini-5.3		3,0	47 ± 1,4
CS-Mini-6.1	+ Carbodiimid	1,0	99 ± 3,3
CS-Mini-6.2	+ Epoxy	1,0	104 ± 0,6

---

## Lebenslauf

---

### Schulausbildung

- 08/1992 – 07/1996: Grundschule Marjoß
- 08/1996 – 07/2003: Mittlere Reife an der „Hans-Elm-Schule“ in Sinnatal-Altengronau
- 09/2003 – 06/2005: Fachoberschule, Schwerpunkt Wirtschaft und Verwaltung an der „Kinzig-Schule“ in Schlüchtern

### Akademischer Werdegang

- 10/2009 – 04/2013: Studium Bachelor of Science, Chemie, TU Darmstadt  
Bachelorthesis im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt  
Thema: „Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure“
- 05/2013 – 11/2015: Studium Master of Science, Chemie, TU Darmstadt  
Hauptfächer: Technische, Organische und Makromolekulare Chemie  
Masterthesis im Arbeitskreis Prof. Dr. M. Busch, TU Darmstadt  
Thema: „Anwendung von Zirconocendichlorid in der Hochdruckpolymerisation von Ethen“
- 01/ 2016 – 12/2018 Promotion am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn, TU Darmstadt  
Thema der Promotion: „Recycling von halogenfrei flammgeschützten Kunststoffen“

### Beruflicher Werdegang

- 09/2006 – 07/2009: **Chemielaborant**, Ausbildung bei Sanofi-Aventis Deutschland GmbH im Industriepark Höchst in Frankfurt am Main
- 06/2019 – 12/2019: **Process Technology Manager**, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Hanau
- 01/2020 – aktuell: **Teamlead Process Technology & Development**, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Hanau

---

### **Erklärung gemäß §8 (1) Promotionsordnung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit dem mir zulässigen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wurde in der vorgelegten Version oder ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht. Die schriftliche Version stimmt zudem mit der elektronischen Version überein. Die identische elektronische Version für die Durchführung des Promotionsversuches liegt vor.

Außerdem erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



---

### **Erklärung gemäß §9 Promotionsordnung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift